

REC'D PCT/PTO 08 JUL 2004

PCT/JPC3/00152

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

10/500825
10.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 1月10日

出願番号
Application Number:

特願2002-003830

[ST.10/C]:

[JP2002-003830]

出願人
Applicant(s):

三菱化学株式会社

REC'D 14 MAR 2003

WIPO

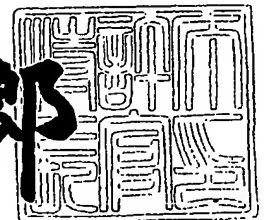
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3008076

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 J08101

【提出日】 平成14年 1月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A01N 37/52
C07C251/72

【発明の名称】 ヒドラゾン誘導体を有効成分とする殺虫剤及び新規ヒドラゾン誘導体

【請求項の数】 17

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内

【氏名】 川田 晋司

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内

【氏名】 奥井 周子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内

【氏名】 鈴木 茂

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内

【氏名】 福地 俊樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内

【氏名】 諏訪 明之

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103997

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035035

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

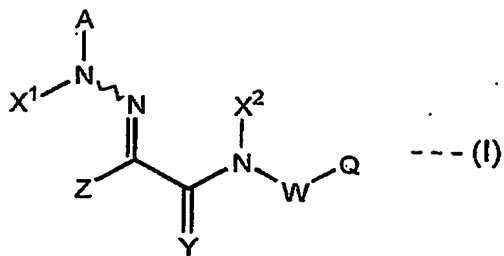
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ヒドラゾン誘導体を有効成分とする殺虫剤及び新規ヒドラゾン誘導体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I)

【化 1】



(上記一般式 (I) 中、A 及び Q は、それぞれ独立して、置換されていても良いアリール基又は置換されていても良いヘテロ環基を示し、

Wは、酸素原子、置換されていても良いアミノレン基、置換されていても良いアルキレン基、置換されていても良いオキシアルキレン基又は置換されていても良いアルキレンオキシ基を示し、

X¹及びX²は、それぞれ独立して、水素原子、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルケニル基、置換されていても良いアルキニル基、置換されていても良いアリール基、置換されていても良いヘテロ環基、ホルミル基、置換されていても良いアシル基、置換されていても良いアルコキシカルボニル基、置換されていても良いアリールオキシカルボニル基、置換されていても良いヘテロ環オキシカルボニル基、置換されていても良いアルキルスルフィニル基、置換されていても良いアリールスルフィニル基、置換されていても良いヘテロ環スルフィニル基、置換されていても良いアルキルスルホニル基、置換されていても良いアリールスルホニル基又は置換されていても良いヘテロ環スルホニル基を示し、

Yは、酸素原子又は硫黄原子を示し、

乙は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルケニル基、置換されていても良いアルキニル基、置換

されていても良いアミノ基、置換されていても良いアルコキシ基又は置換されていても良いアルキルチオ基を示す。) で表されるヒドラゾン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする殺虫剤。

【請求項2】 上記一般式(I)中、A及びQは、それぞれ独立して、 G^1 から選ばれる置換基により置換されていても良い、アリール基又はヘテロ環基(ここで、 G^1 は、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、ホルミル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基又はヘテロ環チオ基(上記アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基及びヘテロ環チオ基は、さらに、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、ホルミル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基及びハロアルキルスルホニル基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良い。)を示し、ここで、 G^1 が複数ある場合には、隣接する2つの G^1 が一緒になって、Q又はAと縮合環を形成していても良い。)であり、Wが、酸素原子、 $-(C(R^1)(R^2))_n-$ 、 $-O(C(R^1)(R^2))_n-$ 、 $-(C(R^1)(R^2))_nO-$ (ここで、nは1~5の整数を示し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示し、また、 R^1 と R^2 は、それぞれ一緒になって、アルキリデン基を形成していてもよい)又は $-N(R^3)-$ (ここで、 R^3 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示す。)であり、 X^1 及び X^2 が、それぞれ独立して、水素原子、ホルミル基、或いは、 G^2 から選

ばれる置換基により置換されていても良い、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はヘテロ環スルホニル基（ここで、 G^2 は、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、ホルミル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基又はヘテロ環チオ基（上記アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基及びヘテロ環チオ基は、さらに、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、ホルミル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基及びハロアルキルスルホニル基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良い。）を示す。）であり、

Zが、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、或いは、 G^3 から選ばれる置換基により置換されていても良い、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基又はアルキルチオ基（ここで、 G^3 は、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基又はハロアルキルチオ基を示す。）、或いは、 G^4 から選ばれる置換基により置換されていても良いアミノ基（ここで、 G^4 は、水酸基、シアノ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アルコキシ基又はハロアルコキシ基を示す。ここで該アミノ基が G^4 から選ばれる置換基で2置換されている場合、各 G^4 は同一でも異なってもよくまた、これら

が一緒になって環を形成していても良い。)であることを特徴とするヒドラゾン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする請求項1に記載の殺虫剤。

【請求項3】 Qが、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基及びハロアルキルチオ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良い、アリール基又はヘテロ環基であることを特徴とする請求項1又は2に記載の殺虫剤。

【請求項4】 Wが、酸素原子、 $-C(R^1)(R^2)-$ (ここで、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示し、また、 R^1 と R^2 は、それぞれ一緒になって、アルキリデン基を形成していてもよい。)又は $-N(R^3)-$ (ここで、 R^3 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示す。)であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の殺虫剤。

【請求項5】 X^2 が、水素原子、アルキル基又はアルコキシカルボニル基であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の殺虫剤。

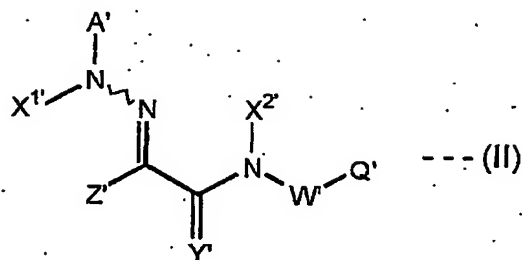
【請求項6】 X^1 が、水素原子、炭素数1～4のアルケニル基、炭素数1～10のアシル基、或いは、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基及び置換されていても良いアリール基からなる群より選ばれる置換基により置換されていても良い炭素数1～10のアルキル基であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の殺虫剤。

【請求項7】 Zが、水素原子、シアノ基、或いは、炭素数1～4のアルキル基で1または2置換されていても良いアミノ基、或いは、ハロゲン原子、アルコキシ基及びアルキルチオ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いアルキル基であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の殺虫剤。

【請求項8】 Aが、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基及びハロアルキルチオ基からなる群より選ばれる置換基により置換されていても良い、フェニル基又は含窒素ヘテロ環基であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の殺虫剤。

【請求項9】 下記一般式 (I I)

【化2】



(式中、A' 及び Q' は、それぞれ独立して、G⁵から選ばれる置換基により置換されていても良い、アリール基又はヘテロ環基 (ここで、G⁵は、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、ホルミル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基又はヘテロ環チオ基 (上記アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基及びヘテロ環チオ基は、さらに、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、ホルミル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基及びハロアルキルスルホニル基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良い。)を示す。)を示し、W' は、酸素原子、 $-(C(R^1)(R^2))_n-$ 、 $-O(C(R^1)(R^2))_n-$ 、 $-(C(R^1)(R^2))_nO-$ (ここで、nは1~5の整数を示し、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示し、また、R¹とR²は、それぞれ一緒になって、アルキリデン基を形成し

ていてもよい。)又は $-N(R^3)-$ (ここで、 R^3 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示す。)を示し、

$X^{1'}$ 及び $X^{2'}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ホルミル基、或いは、 G^2 から選ばれる置換基により置換されていても良い、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はヘテロ環スルホニル基(ここで、 G^2 は、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、ホルミル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基又はヘテロ環チオ基(上記アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基及びヘテロ環チオ基は、さらに、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、ホルミル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基及びハロアルキルスルホニル基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良い。)を示す。)を示し、

Y' は、酸素原子又は硫黄原子を示し、

Z' は、 G^6 から選ばれる置換基により置換されていても良い、鎖状若しくは分岐のアルキル基、鎖状若しくは分岐のアルケニル基、又は鎖状若しくは分岐のアルキニル基(ここで、 G^6 は、ハロゲン原子、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基又はハロアルキルチオ基を示す。)を示す。)で表されるヒドラゾン誘導体。

【請求項10】 A' が、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アル

コキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基及びハロアルキルチオ基からなる群より選ばれる置換基により置換されていても良い、フェニル基又は含窒素ヘテロ環基であることを特徴とする請求項 9 に記載のヒドラゾン誘導体。

【請求項 11】 A' が、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基及びハロアルコキシ基からなる群より選ばれる置換基により置換されていても良いフェニル基であることを特徴とする請求項 10 に記載のヒドラゾン誘導体。

【請求項 12】 Q' が、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基及びハロアルキルチオ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良い、アリール基又はヘテロ環基であることを特徴とする請求項 9～11 のいずれかに記載のヒドラゾン誘導体。

【請求項 13】 Q' が、ハロゲン原子、アルキル基及びハロアルキル基からなる群より選ばれる置換基により置換されていても良いヘテロ環基であることを特徴とする請求項 12 に記載のヒドラゾン誘導体。

【請求項 14】 $X^{2'}$ が、水素原子、アルキル基又はアルコキシカルボニル基であることを特徴とする請求項 9～13 のいずれかに記載のヒドラゾン誘導体。

【請求項 15】 $X^{1'}$ が、水素原子、炭素数 1～4 のアルケニル基、炭素数 1～10 のアシル基、或いは、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基及び置換されていても良いアリール基からなる群より選ばれる置換基により置換されていても良い炭素数 1～10 のアルキル基であることを特徴とする請求項 9～14 のいずれかに記載のヒドラゾン誘導体。

【請求項 16】 W' が、酸素原子、 $-C(R^1)(R^2)-$ （ここで、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示し、また、 R^1 と R^2 は、それぞれ一緒になって、アルキリデン基を形成していてもよい。）、又は $-N(R^3)-$ （ここで、 R^3 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示す。）であることを特徴とする請求項 9～15 のいずれかに記載のヒドラゾン誘導体。

【請求項17】 Z' が、ハロゲン原子、アルコキシ基及びアルキルチオ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良い鎖状若しくは分岐のアルキル基であることを特徴とする請求項9～16のいずれかに記載のヒドラゾン誘導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ヒドラゾン誘導体を有効成分とする殺虫剤、具体的には、農園芸用、衣食住関連または家畜・ペット用等の分野における殺虫剤及び該殺虫剤として有用な新規ヒドラゾン誘導体に関する。

【0002】

【従来の技術】

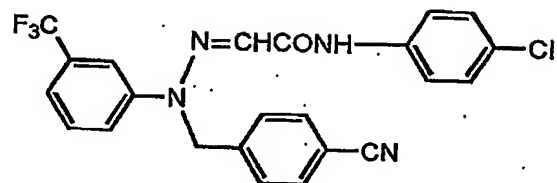
ヒドラゾン骨格を有する殺虫剤の研究例は多く、いくつかのヒドラゾン誘導体は害虫防除薬剤として実用化されている。しかし、その防除効果が不十分であること、薬剤耐性の害虫の出現によりその使用が制限されること、植物体に薬害や汚染を生じること、或いは人畜魚類などに対する毒性が強いことなどから、必ずしも満足すべき防除薬剤は多くない。従って、これらの欠点を克服し、安全に使用できる新規な薬剤の出現が強く望まれている。

【0003】

一方、以下に示す化合物に代表されるヒドラゾノ酢酸アミド誘導体が殺虫活性を有することは、特開平5-32603号公報、特開平5-262712号公報及び特開2001-72516号公報に記載されているが、これらはいずれも、アミド基の窒素原子の置換基がフェニル基の化合物であり、これらはその殺虫スペクトルの点で不十分であった。

【0004】

【化3】

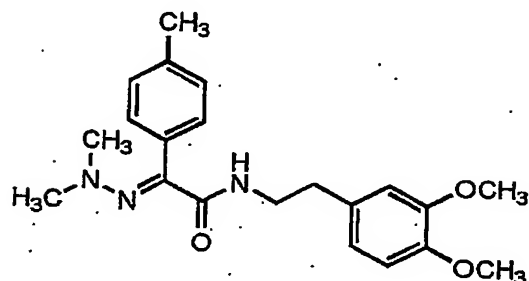


【0005】

また、特表平11-503134号公報には、以下に示す化合物に代表されるヒドラゾノフェニル酢酸アミド誘導体が殺菌剤として有用であることが開示されているが、殺虫活性に関しては全く記載されていない。

【0006】

【化4】



【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上述のように、殺虫剤の分野では剤に対する抵抗性の問題等のため、次々と新しい構造の殺虫剤の出現が望まれている。従って、殺虫剤として安定した効果を示す化合物を見出し、また哺乳動物や魚類に対して安全性が高い化合物を見出すことを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

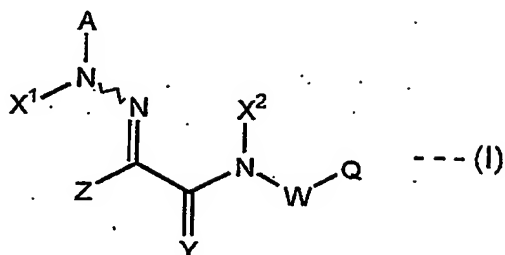
本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定構造のヒドラゾン誘導体が、広い殺虫スペクトラム及び優れた殺虫活性を有し、かつ哺乳動物および魚類に対する安全性が極めて高いことを見出し、本発明を完成するに

至った。

すなわち、本発明の要旨は、下記一般式 (I)

【0009】

【化5】



【0010】

(上記一般式 (I) 中、A 及び Q は、それぞれ独立して、置換されていても良いアリール基又は置換されていても良いヘテロ環基を示し、

W は、酸素原子、置換されていても良いアミニレン基、置換されていても良いアルキレン基、置換されていても良いオキシアルキレン基又は置換されていても良いアルキレンオキシ基を示し、

X¹ 及び X² は、それぞれ独立して、水素原子、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルケニル基、置換されていても良いアルキニル基、置換されていても良いアリール基、置換されていても良いヘテロ環基、ホルミル基、置換されていても良いアシル基、置換されていても良いアルコキシカルボニル基、置換されていても良いアリールオキシカルボニル基、置換されていても良いヘテロ環オキシカルボニル基、置換されていても良いアルキルスルフィニル基、置換されていても良いアリールスルフィニル基、置換されていても良いヘテロ環スルフィニル基、置換されていても良いアルキルスルホニル基、置換されていても良いアリールスルホニル基又は置換されていても良いヘテロ環スルホニル基を示し、

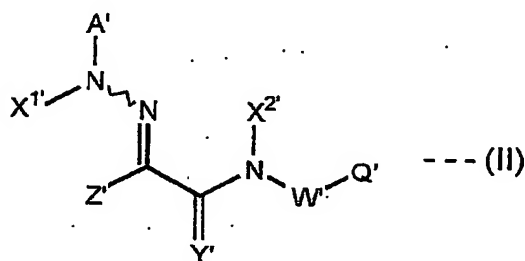
Y は、酸素原子又は硫黄原子を示し、

Z は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルケニル基、置換されていても良いアルキニル基、置換されていても良いアミノ基、置換されていても良いアルコキシ基又は置換されて

いても良いアルキルチオ基を示す。)で表されるヒドラゾン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする殺虫剤及び新規化合物である下記一般式 (I I)

【0011】

【化6】



【0012】

(式中、A' 及び Q' は、それぞれ独立して、G⁵から選ばれる置換基により置換されていても良い、アリール基又はヘテロ環基(ここで、G⁵は、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、ホルミル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基又はヘテロ環チオ基(上記アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基及びヘテロ環チオ基は、さらに、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、ホルミル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基及びハロアルキルスルホニル基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良い。)を示す。)を示し、W' は、酸素原子、 $-(C(R^1)(R^2))_n-$ 、 $-O(C(R^1)(R^2))_n-$

、 $-(C(R^1)(R^2))_nO-$ （ここで、 n は1～5の整数を示し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示し、また、 R^1 と R^2 は、それぞれ一緒になって、アルキリデン基を形成していてもよい。）又は $-N(R^3)-$ （ここで、 R^3 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示す。）を示し、

X^1 、及び X^2 は、それぞれ独立して、水素原子、ホルミル基、或いは、 G^2 から選ばれる置換基により置換されていても良い、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はヘテロ環スルホニル基（ここで、 G^2 は、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、ホルミル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基又はヘテロ環チオ基（上記アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基及びヘテロ環チオ基は、さらに、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、ホルミル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基及びハロアルキルスルホニル基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良い。）を示す。）を示し、

Y' は、酸素原子又は硫黄原子を示し、

Z' は、 G^6 から選ばれる置換基により置換されていても良い、鎖状若しくは分岐のアルキル基、鎖状若しくは分岐のアルケニル基、又は鎖状若しくは分岐のアルキニル基（ここで、 G^6 は、ハロゲン原子、アルコキシ基、ハロアルコキシ基

、アルキルチオ基又はハロアルキルチオ基を示す。)を示す。)で表されるヒドラゾン誘導体に存する。

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の殺虫剤の有効成分であるヒドラゾン誘導体は、上記一般式(I)で表される。

上記一般式(I)において、A及びQは、それぞれ独立して、フェニル基、ナフチル基等のアリール基；又は、テトラヒドロフラン基、フリル基、チエニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、オキサゾリニル基、イソオキサゾリル基、イソオキサゾリニル基、チアゾリル基、チアゾリニル基、イソチアゾリル基、イソチアゾリニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、オキサジアゾリル基、オキサジアゾリニル基、チアジアゾリル基、チアジアゾリニル基、オキサジアゾロニル基、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、ピリダジル基、トリアジル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基等のヘテロ環基であり、これらは任意の置換基で置換されていても良い。

【0015】

上記A及びQの置換基としては、殺虫活性を有する限り特に限定されないが、具体的には、 G^1 で表される基が挙げられる。

G^1 で表される基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；水酸基；シアノ基；ニトロ基；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の鎖状、分岐若しくは環状のアルキル基；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ジフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ジクロロジフルオロエチル基等の鎖状、分岐若しくは環状のハロアルキル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の鎖状、分岐若しくは環状のアルケニル基；ジフルオロビニル基、トリフルオロビニル基等の鎖状、分岐若しくは環状のハロア

ルケニル基；エチニル基、ブチニル基、ペンチニル基等のアルキニル基；フルオロブチニル基、クロロブチニル基等のハロアルキニル基；アミノ基；メチルアミノ基、エチルアミノ基等のアルキルアミノ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ピペリジル基等の鎖状若しくは環状のジアルキルアミノ基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基等のアルコキシ基；トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基等のハロアルコキシ基；ホルミル基；アセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基、フェニルアセチル基等のアシル基；アセトキシ基、プロパノイルオキシ基等のアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、*iso*-プロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基等のアルキルチオ基；トリフルオロメチルチオ基、トリフルオロエチルチオ基等のハロアルキルチオ基；メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、*n*-プロピルスルフィニル基、*iso*-プロピルスルフィニル基、*n*-ブチルスルフィニル基等のアルキルスルフィニル基；トリフルオロメチルスルフィニル基、トリフルオロエチルスルフィニル基等のハロアルキルスルフィニル基；メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、*n*-プロピルスルホニル基、*iso*-プロピルスルホニル基、*n*-ブチルスルホニル基等のアルキルスルホニル基；トリフルオロメチルスルホニル基、トリフルオロエチルスルホニル基等のハロアルキルスルホニル基；或いは、フェニル基、ナフチル基等のアリール基；フェノキシ基、ナフチルオキシ基等のアリールオキシ基；フェニルチオ基等のアリールチオ基；ピリジル基等のヘテロ環基；ピリジルオキシ基等のヘテロ環オキシ基；又は、ピリジルチオ基等のヘテロ環チオ基が挙げられる。

【0016】

上記G¹のアルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基として好ましくは炭素数1～6のものであり、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基として好ましくは炭素数2～10のも

のである。

【0017】

また、上記 G^1 のアリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基及びヘテロ環チオ基は、さらに、上述のような、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、ホルミル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基及びハロアルキルスルホニル基からなる群より選ばれる置換基で置換されていてもよく、このうち、アルキル基、ハロアルキル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基及びハロアルキルスルホニル基として好ましくは炭素数1～10のものであり、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、ジアルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、として好ましくは炭素数2～10のものである。

【0018】

さらに、 G^1 中の置換基のうち隣接する二つの置換基が一緒になって、メチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基等となり、Q又はAのアリール基又はヘテロ環基と縮合環を形成してもよい。

このうち、Aとして好ましくは、置換されていても良い、アリール基又は含窒素ヘテロ環であり、より好ましくは置換されていても良いアリール基であり、特に好ましくは置換されていても良いフェニル基である。

【0019】

Aにおいて、アリール基及びヘテロ環の置換基である G^1 として好ましくは、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基又はハロアルキルチオ基であり、より好ましくはハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基又はハロア

ルコキシ基であり、更に好ましくはハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基又はハロアルコキシ基であり、特に好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はトリフルオロメチル基である。

【0020】

また、Aのアリール基及びヘテロ環基が上記G¹から選ばれる置換基により置換されている場合、その置換数は1～3個が好ましい。

Qとして好ましくは、置換されていても良い、フェニル基またはヘテロ環基であり、より好ましくは置換されていても良い含窒素ヘテロ環基であり、特に好ましくは置換されていても良いピリジル基である。

【0021】

Qにおいて、アリール基及びヘテロ環の置換基であるG¹として好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基及びハロアルキルチオ基であり、より好ましくはハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアルコキシ基であり、特に好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はトリフルオロメチル基である。

【0022】

また、Qのアリール基及びヘテロ環基が上記G¹から選ばれる置換基により置換されている場合、その置換数は1～3個が好ましい。

Wは、酸素原子；アミニレン基；メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基；オキシメチレン基、オキシエチレン基等のオキシアルキレン基；又はエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基等のアルキレンオキシ基である。

【0023】

上記アミニレン基、アルキレン基、オキシアルキレン基及びアルキレンオキシ基は、任意に置換されていてもよく、該置換基としては、殺虫活性を有する限り特に限定されないが、具体的には例えば1価の炭化水素基が挙げられる。

このうち、Wとして好ましくは、酸素原子、 $-(C(R^1)(R^2))_n-$ 、又は $-N(R^3)-$ である。

【0024】

上記 n は 1 ～ 5 の整数であり、好ましくは 1 ～ 3 であり、特に好ましくは 1 である。

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子；メチル基、エチル基、 n -プロピル基、*iso*-プロピル基、 n -ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の鎖状、分岐若しくは環状のアルキル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の鎖状、分岐若しくは環状のアルケニル基；エチニル基、ブチニル基、ペンチニル基等のアルキニル基であり、ここで R^1 と R^2 は、それぞれ一緒になって、エチリデン基、プロピリデン基等のアルキリデン基を形成していても良い。

【0025】

また、 n が複数の場合、各々の炭素原子に結合している R^1 及び R^2 は互いに同じでも異なっても良い。

R^3 は、水素原子；メチル基、エチル基、 n -プロピル基、*iso*-プロピル基、 n -ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の鎖状、分岐若しくは環状のアルキル基；置換されていても良い、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の鎖状、分岐若しくは環状のアルケニル基；置換されていても良い、エチニル基、ブチニル基、ペンチニル基等のアルキニル基である。

【0026】

W としてさらに好ましくは、酸素原子、 $-CH_2-$ 又は $-NH-$ であり、特に好ましくは、 $-CH_2-$ 又は $-NH-$ である。

X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、水素原子；ホルミル基；メチル基、エチル基、 n -プロピル基、*iso*-プロピル基、 n -ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の鎖状、分岐若しくは環状のアルキル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の鎖状、分岐若しくは環状のアルケニル基；エチニル基、ブチニル基、ペンチニル基等のアルキニル基；フェニ

ル基、ナフチル基等のアリール基；テトラヒドロフラニル基、フリル基、チエニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、オキサゾリニル基、イソオキサゾリル基、イソオキサゾリニル基、チアゾリル基、チアゾリニル基、イソチアゾリル基、イソチアゾリニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、オキサジアゾリル基、オキサジアゾリニル基、チアジアゾリル基、チアジアゾリニル基、オキサジアゾロニル基、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、ピリダジル基、トリアジル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基等のヘテロ環基；アセチル基、ベンゾイル基、フェニルアセチル基等のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；フェニルオキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基；ピリジルオキシカルボニル基等のヘテロ環オキシカルボニル基；メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、*n*-プロピルスルフィニル基、*iso*-プロピルスルフィニル基、*n*-ブチルスルフィニル基等のアルキルスルフィニル基；フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基等のアリールスルフィニル基；ピリジルスルフィニル基等のヘテロ環スルフィニル基；メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、*n*-プロピルスルホニル基、*iso*-プロピルスルホニル基、*n*-ブチルスルホニル基等のアルキルスルホニル基；フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基等のアリールスルホニル基；ピリジルスルホニル基等のヘテロ環スルホニル基が挙げられる。

【0027】

上記 X^1 および X^2 中のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基及びヘテロ環スルホニル基は任意の置換基で置換されていてもよく、該置換基としては、殺虫活性を有する限り特に限定されないが、具体的には G^2 で表される基が挙げられる。

【0028】

G^2 で表される基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原

子；水酸基；シアノ基；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の鎖状、分岐若しくは環状のアルキル基；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ジフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ジクロロジフルオロエチル基等の鎖状、分岐若しくは環状のハロアルキル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の鎖状、分岐若しくは環状のアルケニル基；ジフルオロビニル基、トリフルオロビニル基等の鎖状、分岐若しくは環状のハロアルケニル基；エチニル基、ブチニル基、ペンチニル基等のアルキニル基；フルオロブチニル基、クロロブチニル基等のハロアルキニル基；メトキシ基、エトキシ基、*iso*-プロポキシ基、*iso*-ブトキシ基、*n*-ブトキシ基等のアルコキシ基；トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基等のハロアルコキシ基；メトキシエトキシ基等のアルコキシアルコキシ基；ホルミル基；アセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基、フェニルアセチル基等のアシル基；アセトキシ基、プロパノイルオキシ基等のアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、*iso*-プロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基等のアルキルチオ基；トリフルオロメチルチオ基、トリフルオロエチルチオ基等のハロアルキルチオ基；メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、*n*-プロピルスルフィニル基、*iso*-プロピルスルフィニル基、*n*-ブチルスルフィニル基等のアルキルスルフィニル基；トリフルオロメチルスルフィニル基、トリフルオロエチルスルフィニル基等のハロアルキルスルフィニル基；メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、*n*-プロピルスルホニル基、*iso*-プロピルスルホニル基、*n*-ブチルスルホニル基等のアルキルスルホニル基；トリフルオロメチルスルホニル基、トリフルオロエチルスルホニル基等のハロアルキルスルホニル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；フェノキシ基、ナフチルオキシ基等のアリールオキシ基；フェニルチオ基等のアリールチオ基；ピリジル基等のヘテロ環基；ピリジルオキシ基等のヘテロ環オキシ基；又は、ピリジルチオ基等のヘテロ環チオ基が挙げられる。

【0029】

上記G²のアルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基として好ましくは炭素数1～6のものであり、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基として好ましくは炭素数2～10のものである。

【0030】

また、上記G²のアリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基及びヘテロ環チオ基は、さらに、上述のような、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、ホルミル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基及びハロアルキルスルホニル基からなる群より選ばれる置換基で置換されていてもよく、このうち、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基及びハロアルキルスルホニル基として好ましくは炭素数1～10のものであり、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基として好ましくは、炭素数2～10のものである。

【0031】

このうち、X¹として好ましくは、水素原子、炭素数1～4のアルケニル基、炭素数1～10のアシル基、或いは、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基及び置換されていても良いアリール基からなる群より選ばれる置換基により置換されていても良い炭素数1～10のアルキル基であり、より好ましくは水素原子、炭素数1～4のアルケニル基又は炭素数1～4のアルキル基である。

【0032】

X^2 として好ましくは、水素原子、アルキル基又はアルコキシカルボニル基であり、より好ましくは水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、特に好ましくは水素原子である。

Yは、酸素原子又は硫黄原子であり、好ましくは酸素原子である。

Zは、水素原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；シアノ基；メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の鎖状、分岐若しくは環状のアルキル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロペンテニル基等の鎖状、分岐若しくは環状のアルケニル基；エチニル基、ブチニル基、ペンチニル基等のアルキニル基；アミノ基；メトキシ基、エトキシ基、iso-プロポキシ基、iso-ブトキシ基、n-ブトキシ基等のアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、iso-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基等のアルキルチオ基である。

【0033】

上記Zのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基としては、炭素数6以下のものが好ましい。

上記Zのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、アルコキシ基及びアルキルチオ基は、任意に置換されていてもよく、該置換基としては、殺虫活性を有する限り特に限定されないが、具体的には、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基の置換基としては、 G^3 で表される基が挙げられ、アミノ基の置換基としては、 G^4 で表される基が挙げられる。

【0034】

G^3 で表される基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；水酸基；シアノ基；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ジフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ジクロロジフルオロエチル基等のハロアルキル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の鎖状、分岐

若しくは環状のアルケニル基；ジフルオロビニル基、トリフルオロビニル基等の鎖状、分岐若しくは環状のハロアルケニル基；エチニル基、ブチニル基、ペンチニル基等のアルキニル基；フルオロブチニル基、クロロブチニル基等のハロアルキニル基；メトキシ基、エトキシ基、iso-プロポキシ基、iso-ブトキシ基、n-ブトキシ基等のアルコキシ基；トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基等のハロアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、iso-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基等のアルキルチオ基；トリフルオロメチルチオ基、トリフルオロエチルチオ基等のハロアルキルチオ基である。

【0035】

上記G³のアルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基及びハロアルキルチオ基として好ましくは炭素数3以下のものである。

G⁴で表される基としては、水酸基；シアノ基；メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の鎖状、分岐若しくは環状のアルキル基；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ジフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ジクロロジフルオロエチル基等の鎖状、分岐若しくは環状のハロアルキル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の鎖状、分岐若しくは環状のアルケニル基；ジフルオロビニル基、トリフルオロビニル基等の鎖状、分岐若しくは環状のハロアルケニル基；エチニル基、ブチニル基、ペンチニル基等のアルキニル基；フルオロブチニル基、クロロブチニル基等のハロアルキニル基；メトキシ基、エトキシ基、iso-プロポキシ基、iso-ブトキシ基、n-ブトキシ基等のアルコキシ基；トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基等のハロアルコキシ基である。

【0036】

上記G⁴のアルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アルコキシ基及びハロアルコキシ基として好

ましくは炭素数3以下のものである。

また、上記アミノ基が G^4 から選ばれる置換基で2置換されている場合には、 G^4 は同一でも異なっても良く、さらに2つの G^4 が一緒になってピロリジニル基、ピペリジル基、ピペラジニル基、モルフォリル基等の環を形成していても良い。

【0037】

Zとして好ましくは、水素原子、シアノ基、或いは、炭素数1～4のアルキル基で1または2置換されていても良いアミノ基、或いは、ハロゲン原子、アルコキシ基及びアルキルチオ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いアルキル基であり、より好ましくはハロゲン原子、アルキル基、シアノ基又はアミノ基であり、より好ましくはアルキル基又はシアノ基であり、特に好ましくはメチル基又はエチル基である。

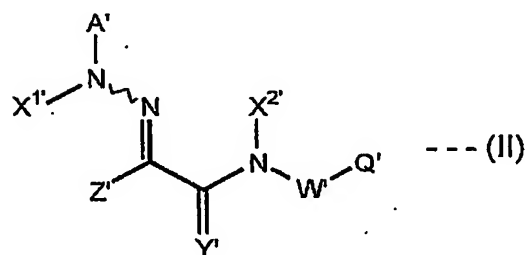
【0038】

上記一般式(I)で表されるヒドラゾン誘導体において、 $C=N$ の二重結合に基づく幾何異性体(E/Z)が存在するが、本発明の殺虫剤として、何れの成分も有効で、使用することができる。好ましくは、E体为本発明の殺虫剤として有効である。

また、上記一般式(I)で表されるヒドラゾン誘導体は、通常、分子量が1000以下より好ましくは750以下である。

【0039】

【化7】



【0040】

さらに、上記一般式(II)で表される化合物は、本発明の殺虫剤に用いられる

ヒドラゾン誘導体のうち、特に好ましい新規化合物群である。

上記一般式 (II) において A' 及び Q' として規定されている、G⁵から選ばれる置換基により置換されていても良い、アリール基及びヘテロ環基としては、上述の一般式 (I) において A 及び Q として例示したのと同様の基が挙げられる。

【0041】

G⁵で表される基としては、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、ホルミル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基、又はヘテロ環チオ基が挙げられ、また、上記アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基及びヘテロ環チオ基は、さらに、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、ホルミル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基又はハロアルキルスルホニル基で置換されていても良い。

【0042】

上記G⁵で表される置換基である、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基、アリール基、アリールオキシ

基、アリールチオ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基及びヘテロ環チオ基としては、一般式 (I) の説明の項において、 G^1 として例示したのと同様の基が挙げられる。

【0043】

上記 A' として好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基及びハロアルキルチオ基からなる群より選ばれる置換基により置換されていても良い、フェニル基又は含窒素ヘテロ環基であり、より好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基及びハロアルコキシ基からなる群より選ばれる置換基により置換されていても良いフェニル基である。

【0044】

上記 Q' として好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基及びハロアルキルチオ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良い、アリール基又はヘテロ環基であり、より好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基及びハロアルキル基からなる群より選ばれる置換基により置換されていても良いヘテロ環基である。

【0045】

W' は、酸素原子、 $-(C(R^1)(R^2))_n-$ 、 $-O(C(R^1)(R^2))_n-$ 、 $-(C(R^1)(R^2))_nO-$ (ここで、n は 1~5 の整数を示し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示し、また、 R^1 と R^2 は、それぞれ一緒になって、アルキリデン基を形成していてもよい。) 又は $-N(R^3)-$ (ここで、 R^3 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示す。) である。

上記 W' における $-(C(R^1)(R^2))_n-$ 、 $-O(C(R^1)(R^2))_n-$ 、 $-(C(R^1)(R^2))_nO-$ 及び $-N(R^3)-$ としては、上述の一般式 (I) において W として例示したのと同様の基が挙げられる。

【0046】

上記 W' として好ましくは、酸素原子、 $-(C(R^1)(R^2))_n-$ 又は $-N$

(R³)-であり、より好ましくは、酸素原子、-CH₂-又は-NH-であり、特に好ましくは、-CH₂-又は-NH-である。

X¹、及びX²は、それぞれ独立して、水素原子、ホルミル基、或いは、G²から選ばれる置換基により置換されていても良い、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はヘテロ環スルホニル基である。

【0047】

上記X¹、及びX²におけるG²から選ばれる置換基により置換されていても良い、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はヘテロ環スルホニル基としては、上述の一般式(I)においてX¹及びX²として例示したのと同様の基が挙げられる。

【0048】

さらに上述の置換基G²についても、一般式(I)の説明の項において、例示したのと同様の基が挙げられる。

上記X¹として好ましくは、水素原子、炭素数1~4のアルケニル基、炭素数1~10のアシル基、或いは、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基及び置換されていても良いアリール基からなる群より選ばれる置換基により置換されていても良い炭素数1~10のアルキル基であり、上記X²として好ましくは、水素原子、アルキル基又はアルコキシカルボニル基である。

【0049】

Y'は、酸素原子又は硫黄原子を示し、好ましくは酸素原子である。

Z'は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の鎖状若しくは分岐

のアルキル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の鎖状若しくは分岐のアルケニル基；エチニル基、ブチニル基、ペンチニル基等の鎖状若しくは分岐のアルキニル基であり、該アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基は G^6 から選ばれる置換基により置換されていても良い。

【0050】

上記 Z' におけるアルキル基、アルケニル基及びアルキニル基としては、炭素数6以下のものが好ましい。

G^6 で表される基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、iso-プロポキシ基、iso-ブトキシ基、n-ブトキシ基等のアルコキシ基；トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基等のハロアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、iso-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基等のアルキルチオ基；トリフルオロメチルチオ基、トリフルオロエチルチオ基等のハロアルキルチオ基であり、上記 G^6 のアルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基及びハロアルキルチオ基として好ましくは炭素数1～3のものである。

【0051】

Z' として好ましくは、ハロゲン原子、アルコキシ基及びアルキルチオ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良い鎖状若しくは分岐のアルキル基であり、より好ましくは鎖状若しくは分岐アルキル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基である。

上記一般式(II)で表されるヒドラゾン誘導体の新規化合物群において、 $C=N$ の二重結合に基づく幾何異性体(E/Z)が存在するが、本発明の殺虫剤として、何れの成分も有効で、使用することができる。また、これらのヒドラゾン誘導体の新規化合物群において、好ましくはE体が本発明の殺虫剤として有効である。

【0052】

また、上記一般式(II)で表されるヒドラゾン誘導体の新規化合物群は、通常、分子量が1000以下より好ましくは750以下である。

前記一般式(I)及び(II)で表される本発明の殺虫剤として用いることがで

きる化合物は、公知の反応を組み合わせて製造することができるが、例えば下記反応式-1～7で示される製造方法によれば、効率的に製造することができる。

【0053】

下記反応式中、Lは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；メタンスルホニルオキシ基、エタンスルホニルオキシ基等のアルキルスルホニルオキシ基；トリフルオロメチルスルホニルオキシ基、クロロメチルスルホニルオキシ基等のハロアルキルスルホニルオキシ基；又はベンゼンスルホニルオキシ基、p-トルエンスルホニルオキシ基等のアリールスルホニルオキシ基のような脱離基を示し、好ましくは、塩素原子、臭素原子、メタンスルホニルオキシ基、p-トルエンスルホニルオキシ基、又はトリフルオロメチルスルフォニルオキシ基である。

【0054】

L¹は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子を示し、好ましくは塩素原子である。

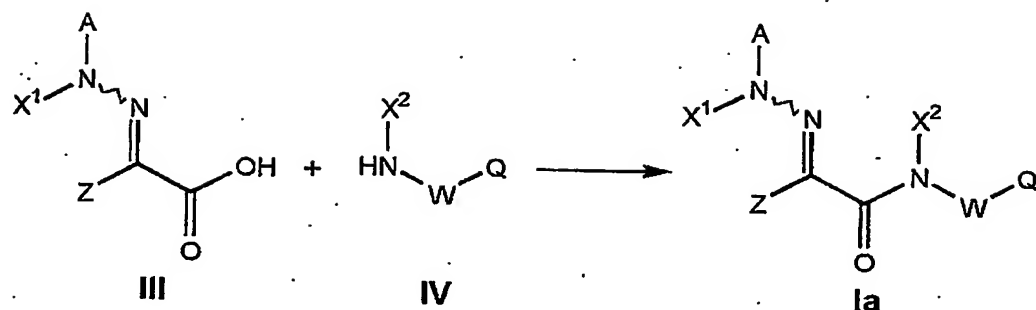
Rは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の鎖状、分岐若しくは環状のアルキル基である。

A、Q、W、X¹、X²、Z及びG⁴は、前記一般式(I)において定義したとおりである。

【0055】

【化8】

反応式-1



【0056】

一般式 (Ia) のヒドラゾン誘導体は、反応式-1 に示されるように、カルボン酸誘導体 (III) とアミン誘導体またはヒドラジン誘導体 (IV) とを、縮合剤存在下で反応させることにより得られる。

アミン誘導体またはヒドラジン誘導体 (IV) の使用量は、通常、カルボン酸誘導体 (III) に対して0.7~1.5当量であり、また、反応温度は0~150℃、好ましくは10~100℃である。

【0057】

使用される縮合剤は、カルボン酸とアミン類との縮合反応に通常用いられるような縮合剤なら特に限定されないが、具体的にはジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC)、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド塩酸塩 (EDC·HCl) 等のカルボジイミド縮合剤；カルボニルジイミダゾール (CDI)，BOP-Cl，HATU，ジフェニルホスホリルアジド (DPPA) 等の脱水縮合剤；メタンスルフォニルクロリド、p-トルエンスルホニルクロリド等のスルフォニルクロリド；塩化チオニル、オキザリルクロリド等のハロゲン化剤；2,4,6-トリクロロベンゾイルクロリド、ピバリン酸クロリド、イソブチルオキシカルボニルクロリド、クロロギ酸エチル等の酸クロリド等が挙げられる。

【0058】

上記縮合剤の使用量は、カルボン酸誘導体 (III) に対し、通常、0.5~10倍当量、好ましくは1~3倍当量である。

また必要に応じて、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属アルコキシド；炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩；酢酸ナトリウム等のアルカリ金属カルボン酸塩；水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；N-メチルモルホリン、トリエチルアミン等の3級アミン；ピリジン、ピコリン等の芳香族塩基等を縮合剤に対し0.01～1倍当量添加してもよい。

【0059】

また必要に応じて、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール；N-ヒドロキシスクシンイミド；ペンタフルオロフェノール；メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、カンファースルホン酸等のスルホン酸等を縮合剤に対し0.01～1倍当量添加してもよい。

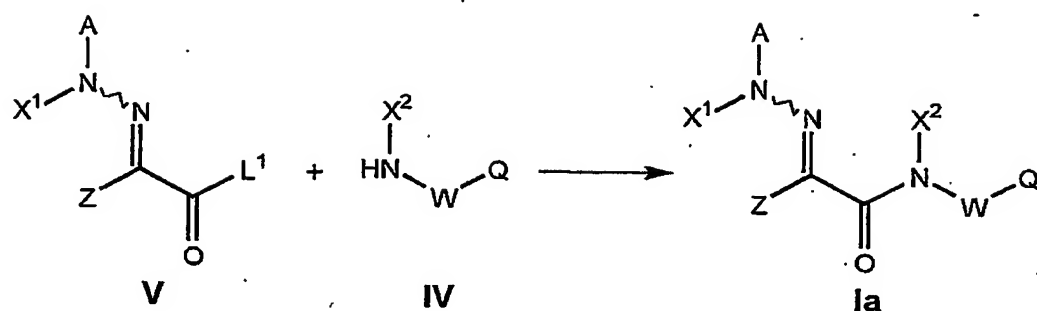
本反応では、必要に応じて溶媒を用いて反応を行う。使用される溶媒としては、用いる試薬の種類によるが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル等のエステル類；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等の非プロトン性極性溶媒；又は、水等が挙げられ、これらは単一溶媒であっても混合溶媒であってもよい。このうち、トルエン、ジクロロメタン、N, N-ジメチルホルムアミドが好ましい。

溶媒の使用量はカルボン酸誘導体 (III) に対し、通常、重量で1～100倍量であり、好ましくは4～40倍量である。

【0060】

【化9】

反応式-2



【0061】

一般式 (Ia) のヒドラゾン誘導体は、反応式-2に示されるように、カルボン酸ハライド誘導体 (V) とアミン誘導体またはヒドラジン誘導体 (IV) とを、塩基存在下で反応させることにより得られる。

アミン誘導体またはヒドラジン誘導体 (IV) の使用量は、通常、カルボン酸ハライド誘導体 (V) に対して0.7~1.5当量であり、また、反応温度は0~150℃、好ましくは10~100℃である。

【0062】

使用される塩基の例としては、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属アルコキシド；炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩；酢酸ナトリウム等のアルカリ金属カルボン酸塩；水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；N-メチルモルホリン、トリエチルアミン等の3級アミン；ピリジン、ピコリン等の芳香族塩基が挙げられる。

【0063】

上記塩基の使用量は、カルボン酸ハライド誘導体 (V)、或いは、アミン誘導体またはヒドラジン誘導体 (IV) に対し、通常、0.5~10倍当量、好ましくは1~3倍当量である。

本反応では、必要に応じて溶媒を用いて反応を行う。使用される溶媒の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；N, N-ジメチルホルムアミ

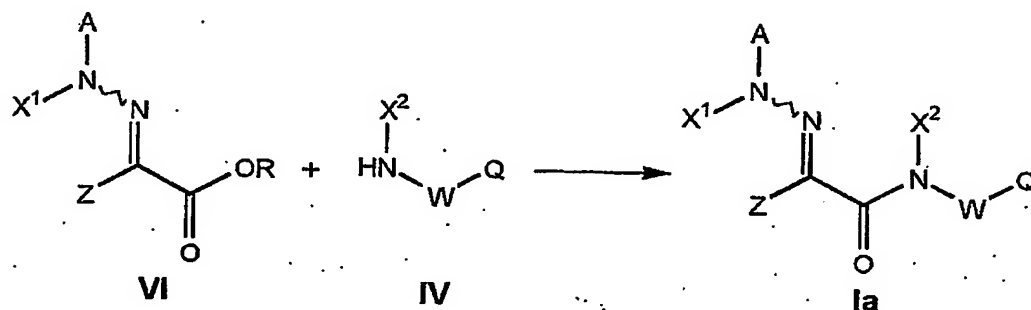
ド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等の非プロトン性極性溶媒；又は、水等が挙げられ、これらは単一溶媒であっても混合溶媒であってもよい。このうちトルエン、ジクロロメタンが好ましい。

溶媒の使用量はカルボン酸ハライド誘導体（V）に対し、通常、重量で1～100倍量であり、好ましくは4～40倍量である。

【0064】

【化10】

反応式-3



【0065】

一般式（Ia）のヒドラゾン誘導体は、反応式-3に示されるように、カルボン酸エステル誘導体（VI）とアミン誘導体またはヒドラジン誘導体（IV）とを反応させることにより得られる。

アミン誘導体またはヒドラジン誘導体（IV）の使用量は、通常、カルボン酸エステル誘導体（VI）に対して0.7～1.5当量であり、また、反応温度は0℃～溶媒の沸点温度、好ましくは10～150℃である。

【0066】

本反応では、必要に応じてベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等の

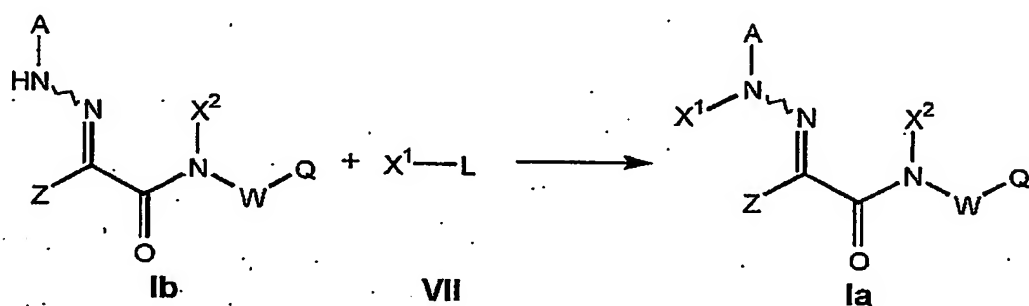
非プロトン性極性溶媒；又は、水等の溶媒が用いられても良い。また、これらの溶媒は単一溶媒であっても混合溶媒であってもよい。このうちトルエン又はキシレン等の芳香族炭化水素系溶媒が好ましい。

溶媒の使用量は、通常、カルボン酸エステル誘導体（VI）に対し、重量で1～100倍量であり、好ましくは1～40倍量である。

【0067】

【化11】

反応式-4



【0068】

一般式（Ia）のヒドラゾン誘導体は、反応式-4に示されるように、ヒドラゾン誘導体（Ib）とハロゲン誘導体またはスルホネート誘導体（VII）とを、塩基存在下で反応させることにより得られる。

該反応に用いられるハロゲン誘導体またはスルホネート誘導体（VII）の使用量は、ヒドラゾン誘導体（Ib）に対し、通常、0.5～10倍当量、好ましくは1～3倍当量用であり、また、反応温度は-70～150℃、好ましくは-20～100℃である。

【0069】

使用される塩基の例としては、ブチルリチウム等のアルキルリチウム試薬；水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物；ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属アルコキシド；炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩が挙げられる。

上記塩基の使用量は、ヒドラゾン誘導体（Ib）に対し、通常、0.5～10倍当量、好ましくは1～3倍当量である。

【0070】

また必要に応じて、反応系にテトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロミド等の4級アンモニウム塩、または18-クラウン-6-エーテル等のクラウンエーテル等の触媒をヒドラゾン誘導体 (Ib) に対し0.01~1倍当量添加してもよい。

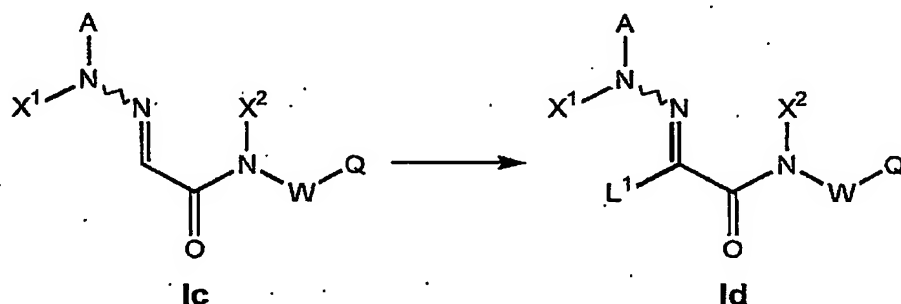
本反応では、必要に応じて溶媒を用いて反応を行う。使用される溶媒の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；又は、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等の非プロトン性極性溶媒が挙げられ、これらは単一溶媒であっても混合溶媒であってもよい。このうち、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン等の極性溶媒が好ましい。

溶媒の使用量は化合物 (Ib) に対し、通常、重量で1~100倍量であり、好ましくは4~40倍量である。

【0071】

【化12】

反応式-5



【0072】

一般式 (Id) のヒドラゾン誘導体は、反応式-5に示されるように、ヒドラゾン誘導体 (Ic) をハロゲン化剤により、通常、0~150℃、好ましくは0~80℃の反応温度でハロゲン化することにより得られる。

使用されるハロゲン化剤の例としては、塩素、臭素、N-クロロコハク酸イミ

ド、N-ブロモコハク酸イミド、塩化スルフリルが挙げられる。

【0073】

上記ハロゲン化剤の使用量は、通常、ヒドラゾン誘導体 (Ic) に対し、0.5～10倍当量、好ましくは1～3倍当量である。

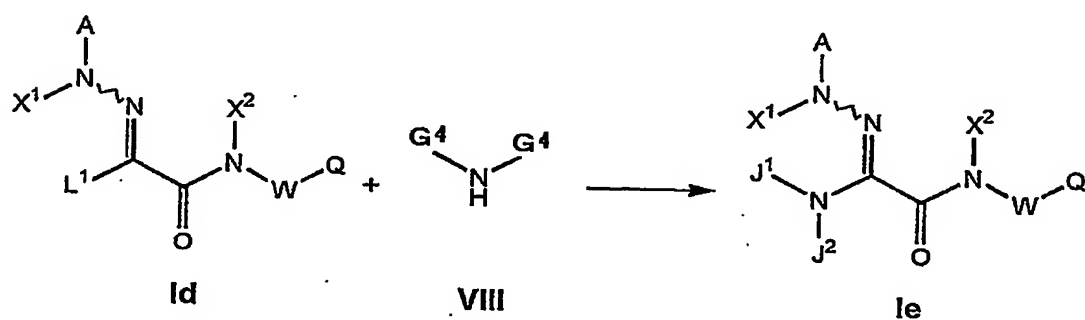
本反応では、必要に応じて溶媒を用いて反応を行う。使用される溶媒の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル等のエステル類；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等非プロトン性極性溶媒または水等が挙げられ、これらは単一溶媒であっても混合溶媒であってもよい。このうち、N，N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、トルエンが好ましい。

溶媒の使用量は化合物 (Ic) に対し、通常、重量で1～100倍量であり、好ましくは4～40倍量である。

【0074】

【化13】

反応式-6



【0075】

一般式 (Ie) のアミジン誘導体は、反応式-6で示されるように、ヒドラゾン誘

導体 (Id) とアミン誘導体 (VIII) とを、塩基存在下で、通常、0～150 ℃、好ましくは10 ℃～溶媒の沸点温度の反応温度で反応させることにより得られる。

上記アミン誘導体 (VIII) の使用量は、ヒドラゾン誘導体 (Id) に対し、通常、0.5～10倍当量、好ましくは1～3倍当量である。

【0076】

使用される塩基の例としては、水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物；ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属アルコキシド；炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩；酢酸ナトリウム等のアルカリ金属カルボン酸塩；水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；N-メチルモルホリン、トリエチルアミン等の3級アミン；ピリジン、ピコリン等の芳香族塩基が挙げられる。

【0077】

上記塩基の使用量は、ヒドラゾン誘導体 (Id) に対し、通常、0.5～10 倍当量、好ましくは1～3倍当量である。

また必要に応じて、反応系にテトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド等の4級アンモニウム塩、または18-クラウン-6-エーテル等のクラウンエーテル等の触媒をヒドラゾン誘導体 (Ib) に対し0.01～1倍当量添加してもよい。

【0078】

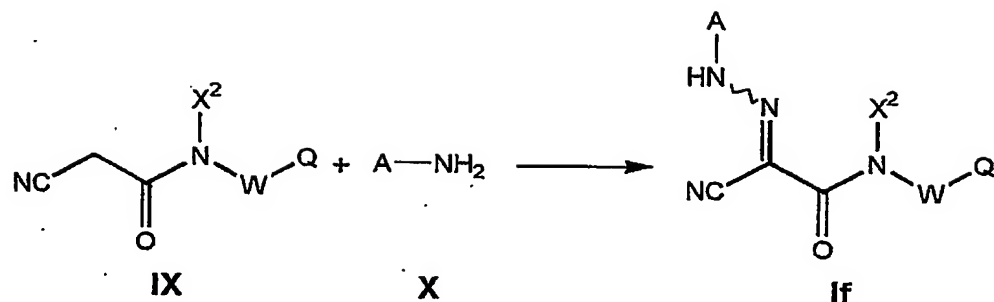
使用される溶媒の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル等のエステル類；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等の非プロトン性極性溶媒または水、酢酸等のプロトン性極性溶媒が挙げられ、これらは単一溶媒であっても混合溶媒であってもよい。このうち、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類が好ましい。

溶媒の使用量は、化合物 (Id) に対し、通常、重量で1～100倍量であり、好ましくは4～40倍量である。

【0079】

【化 14】

反応式-7



【0080】

一般式 (If) のヒドラゾン誘導体は、反応式-7に示されるように、アニリン誘導体又はヘテロ環アミン (X) をジアゾ化して得られるジアゾニウム塩誘導体とシアノ酢酸アミド誘導体 (IX) とを塩基の存在下、0~100℃、好ましくは10℃~溶媒の沸点温度の反応温度で反応を行うことにより得られる。

アニリン誘導体又はヘテロ環アミンをジアゾ化するために使用されるジアゾ化剤の例としては、通常用いられるようなジアゾ化剤であれば特に限定されないが、具体的には亜硝酸ナトリウム等の亜硝酸金属塩；亜硝酸イソアミル等の亜硝酸エステルが挙げられる。

【0081】

上記ジアゾ化剤の使用量としては、アニリン誘導体或いはヘテロ環アミン (IX) に対し、0.5~10倍当量、好ましくは1~3倍当量である。

上記ジアゾ化は、通常、酸の存在下で、-70~100℃、好ましくは-50~20℃の反応温度で行われる。

使用される酸の例としては、ジアゾ化反応時に通常用いられるような酸であれば特に限定されないが、具体的には塩酸；硫酸；メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸；酢酸、トリフルオロ酢酸等のカルボン酸；三フッ化ホウ素エーテル錯体等のルイス酸が挙げられ、好ましくは塩酸、硫酸、酢酸である。

【0082】

上記酸の使用量は、アニリン誘導体或いはヘテロ環アミン (X) に対し、0.5～100 倍当量、好ましくは 1～50 倍当量である。

ジアゾニウム塩誘導体とシアノ酢酸アミド誘導体 (IX) との反応に使用される塩基の例としては、ジアゾニウム塩のシアノ酢酸誘導体とのカップリングに通常用いられるような塩基であれば特に限定されないが、具体的には水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物；ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属アルコキシド；炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩；酢酸ナトリウム等のアルカリ金属カルボン酸塩；水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；N-メチルモルホリン、トリエチルアミン等の 3 級アミン；ピリジン、ピコリン等の芳香族塩基が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

上記塩基の使用量は、シアノ酢酸アミド誘導体 (IX) に対し、0.5～100 倍当量、好ましくは 1～20 倍当量である。

本反応は、通常、溶媒存在下で行われる。使用される溶媒の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル等のエステル類；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等の非プロトン性極性溶媒または水、酢酸等のプロトン性極性溶媒が挙げられ、その単一溶媒であっても混合溶媒であってもよい。これらのうち、水、酢酸、およびメタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類が好ましく、任意の割合で混合されていても良い。

【 0 0 8 4 】

溶媒の使用量は化合物 (IX) 又は化合物 (X) に対し、通常、重量で 1～100 倍量であり、好ましくは 4～40 倍量である。

本発明化合物を有効成分とする殺虫剤は、昆虫類、その他有害生物の防除効果を有し、例えば農業・林業・畜産業・水産業及びこれら産業の製品保存場面や公衆衛生などの広範囲の場面において、有害生物の忌避や駆除・防除等に有効である。

【0085】

特に本発明化合物は、農業、林業等、具体的には農作物の育成時や、収穫物及び樹木、観賞用植物等に損害を与える有害生物や、公衆衛生場面における有害生物の忌避、駆除・防除等において、優れた効果を発揮する。

以下に具体的な使用場面、対象有害生物、使用方法等を示すが、本発明は以下の記載に限定されるものではない。さらに具体的に例示した有害生物は、対象とする有害生物に限定されるものではなく、また例示した有害生物は、その成虫、幼虫、卵等をも含むものである。

【0086】

(A) 農業、林業場面等

本発明化合物は、農作物、例えば食用作物（稲、麦類、とうもろこし、馬鈴薯、甘藷、豆類等）、野菜（アブラナ科作物、うり類、なす、トマト、ネギ類等）、果樹（柑橘類、りんご、ぶどう、もも等）、特用作物（たばこ、茶、甜菜、サトウキビ、綿、オリーブ等）、牧草・飼料用作物（ソルガム類、イネ科牧草、豆科牧草等）や観賞用植物（草本・花卉類、庭木等）などの育成場面に際して、これらに損害を与える節足動物類、軟体動物類、線虫類等や各種菌類等の有害生物、とりわけ昆虫類等の節足動物類の忌避、防除等に有効である。更に、本発明化合物は上述の作物からの収穫物、例えば穀類、果実、木の実、香辛料及びタバコ等や、これらに乾燥、粉末化等の処理を施した製品を貯蔵する際における、有害生物の忌避、駆除等にも有効である。また立木、倒木、加工木材、貯蔵木材等を、シロアリ類や甲虫類等の有害生物による被害から保護する上でも有効である。

【0087】

具体的な有害生物としては例えば、節足動物門、軟体動物門及び線形動物門に属するものとして、以下のものを挙げる事ができる。節足動物門昆虫綱としては、以下のものを例示することができる。

鱗翅目としては、例えばハスモンヨトウ、オオタバコガ、ヨトウガ、タマナギンウバ等のヤガ科；コナガ等のスガ科；チャノコカクモンハマキ、ナシヒメシンクイ等のハマキガ科；ミノガ等のミノガ科；ギンモンハモグリガ等のハモグリガ科；キンモンホソガ等のホソガ科；ネギコガ等のアトヒゲコガ科；コスカシバ

等のスカシバガ科；カキノヘタムシガ等のニセマイコガ科；ワタアカミムシ等のキバガ科；モモシンクイガ等のシンクイガ科；イラガ等のイラガ科；コブノメイガ、ニカメイチュウ、ワタヘリクロノメイガ等のメイガ科；イチモンジセセリ等のセセリチョウ科；アゲハ等のアゲハチョウ科；モンシロチョウ等のシロチョウ科；ウラナミシジミ等のシジミチョウ科；ヨモギエダシャク等のシャクガ科；エビガラスズメ等のスズメガ科；モンクロシャチホコ等のシャチホコガ科；チャドクガ等のドクガ科；アメリカシロヒトリ等のヒトリガ科などを挙げることができる。

【0088】

また、甲虫目としては、例えばドウガネブイブイ、コアオハナムグリ、マメコガネ等のコガネムシ科；ミカンナガタマムシ等のタマムシ科；マルクビクシコメツキ等のコメツキムシ科；ニジュウヤホシテントウ等のテントウムシ科；ゴマダラカミキリ、ブドウトラカミキリ等のカミキリムシ科；ウリハムシ、キスジノミハムシ、イネドロオイムシ等のハムシ科；モモチョッキリゾウムシ等のオトシブミ科；アリモドキゾウムシ等のミツギリゾウムシ科；クリシギゾウムシ、イネミズゾウムシ等のゾウムシ科などを挙げることができる。

【0089】

また、半翅目としては、例えばチャバネアオカメムシ、クサギカメムシ等のカメムシ科；ナシカメムシ等のクヌギカメムシ科；ホソハリカメムシ等のヘリカメムシ科；クモハリカメムシ等のホソハリカメムシ科；アカホシカメムシ等のホシカメムシ科；ナシゲンバイ等のゲンバイムシ科；ウスミドリメクラガメ等のメクラカメムシ科；ニイニイゼミ等のゼミ科；ブドウアワフキ等のアワフキムシ科；シロオオヨコバイ等のオオヨコバイ科；フタテンヒメヨコバイ、チャノミドリヒメヨコバイ等のヒメヨコバイ科；ツマグロヨコバイ等のヨコバイ科；ヒメトビウンカ、トビイロウンカ等のウンカ科；アオバハゴロモ等のアオバハゴロモ科；ナシキジラミ等のキジラミ科；オンシツコナジラミ、シルバーリーフコナジラミ等のコナジラミ科；クリイガアブラムシ等のフィロキセラ科；リンゴワタムシ等のタマワタムシ科；ワタアブラムシ、モモアカアブラムシ、オカボノアカアブラムシ等のアブラムシ科；イセリアカイガラムシ等のワタフキカイガラムシ科；ミカ

ンコナカイガラムシ等のコナカイガラムシ科；ルビーロウムシ等のカタカイガラムシ科；ナシマルカイガラ、クワシロカイガラ等マルカイガラムシ科などを挙げることができる。

【0090】

さらに、アザミウマ目としては、ミカンキイロアザミウマ、チャノキイロアザミウマ、ミナミキイロアザミウマ等のアザミウマ科；カキクダアザミウマ、イネクダアザミウマ等のクダアザミウマ科などを挙げることができる。

膜翅目としては、例えばカブラハバチ等のハバチ科；リンゴハバチ等のミフシハバチ科；クリタマバチ等のタマバチ科；バラハキリバチ等のハキリバチ科などを挙げることができる。

【0091】

双翅目としては、例えばダイズサヤタマバエ等のタマバエ科；ウリミバエ等のミバエ科；イネミギワバエ等のミギワバエ科；オウトウショウジョウバエ等のショウジョウバエ科；ナモグリバエ、マメハモグリバエ等のハモグリバエ科；タマネギバエ等のハナバエ科などを挙げることができる。

直翅目としては、例えばクサキリ等のキリギリス科；アオマツムシ等のコオロギ科；ケラ等のケラ科；コバネイナゴ等のバッタ科などを挙げることができる。

【0092】

トビムシ目としては、例えばキマルトビムシ等のマルトビムシ科；マツモトシロトビムシ等のシロトビムシ科などを挙げることができる。

シロアリ目としては、例えばタイワンシロアリ等のシロアリ科が、ハサミムシ目としては、例えばオオハサミムシ等のオオハサミムシ科などを例示することができる。

【0093】

節足動物門甲殻綱及びクモ綱としては、以下のものを例示することができる。

甲殻綱の等脚目としては、例えばオカダンゴムシ等のダンゴムシ科が挙げることができる。

クモ綱のダニ目としては、例えばチャノホコリダニ、シクラメンホコリダニ等のホコリダニ科；ムギダニ等のハシリダニ科；ブドウヒメハダニ等のヒメハダニ

科；リンゴハダニ等のハダニ科；ミカンサビダニ、リンゴサビダニ、ニセナシサビダニ等のフシダニ科；ケナガコナダニ等のコナダニ科等を挙げることができる。

【0094】

軟体動物門腹足門として、腹足綱の中腹足目としては、例えばスクミリンゴガイ等を、柄眼目としては例えばアフリカマイマイ、ナメクジ、ニワコウラナメクジ、チャコウラナメクジ、ウスカワマイマイ等を挙げることができる。

線形動物門幻器綱及び尾線綱としては、以下のものを例示することができる。

幻器綱ハリセンチュウ目としては、例えばイモグサレセンチュウ等のアングイナ科；ナミイシユクセンチュウ等のティレンコリンクス科；キタネグサレセンチュウ、ミナミネグサレセンチュウ等のプラティレンクス科；ナミラセンチュウ等のホプロライムス科；ジャガイモシストセンチュウ等のヘテロデラ科；サツマイモネコブセンチュウ等のメロイドギネ科；ワセンチュウ等のクリコネマ科；イチゴメセンチュウ等のノティレンクス科；イチゴセンチュウ等のアフエレンコイデス科などを例示することができる。

【0095】

尾腺綱ニセハリセンチュウ目としては、例えばオオハリセンチュウ等のロンギドルス科；ユミハリセンチュウ等のトリコドルス科などを挙げることができる。

さらに本発明化合物は、天然林、人工林ならびに都市緑地等の樹木を加害或いは樹勢に影響を与える有害生物の忌避、防除・駆除等にも有効である。このような場面において、具体的な有害生物としては以下のものを挙げることができる。

【0096】

節足動物門昆虫綱及びクモ綱としては、以下のものを例示することができる。

鱗翅目としては、例えばスギドクガ、マイマイガ等のドクガ科；マツカレハ、ツガカレハ等のカレハガ科；カラマツマダラメイガ等のメイガ科；カブラヤガ等のヤガ科；カラマツイトヒキハマキ、クリミガ、スギカサガ等のハマキガ科；アメリカシロヒトリ等のヒトリガ科；シイモグリチビガ等のモグリチビガ科；ヒロヘリアオイラガ等のイラガ科などを挙げることができる。

【0097】

また、甲虫目としては、例えばヒメコガネ、ナガチャコガネ等のコガネムシ科；ケヤキナガタマムシ等のタマムシ科；マツノマダラカミキリ等のカミキリムシ科；スギハムシ等のハムシ科；サビヒョウタンゾウムシ、マツノシラホシゾウムシ等のゾウムシ科；オオゾウムシ等のオサゾウムシ科；マツノキクイムシ、イタヤノキクイムシ等のキクイムシ科；コナナガシクイムシ等のナガシクイムシ科などを例示することができる。

【0098】

半翅目としては、例えばトドマツオオアブラムシ等のアブラムシ科；エゾマツカサアブラ等のカサアブラムシ科；スギマルカイガラムシ等のマルカイガラムシ科；ツノロウムシ等のカタカイガラムシ科などを挙げることができる。

膜翅目としては、例えばカラマツアカハバチ等のハバチ科；マツノキハバチ等のマツハバチ科；クリタマバチ等のタマバチ科などを挙げるすることができる。

【0099】

双翅目としては、例えばキリウジガガンボ等のガガンボ科；カラマツタネバエ等のハナバエ科；スギタマバエ、マツシントメタマバエ等のタマバエ科などを挙げるすることができる。

クモ綱のダニ目としては、例えばトドマツノハダニ等を挙げるすることができる。

線形動物門幻器綱ハリセンチュウ目としては、例えばマツノザイセンチュウ等のパラシタフェレンクス科などを挙げるすることができる。

【0100】

本発明化合物を有効成分とする殺虫剤は、上述した農業や林業場面等において有効な製剤、及び製剤によって調製された任意の使用形態で、単独又は他の活性化合物、例えば殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、共力剤、植物調整剤、除草剤及び毒餌等と併用又は混合剤として使用することが出来る。より具体例な活性化合物として、以下のものを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0101】

殺虫・殺ダニ剤等の活性化合物：

有機燐剤としては、例えばジクロロボス、フェニトロチオン、馬拉チオン、ナ

レド、クロルピリホス、ダイアジノン、テトラクロルビンホス、フェンチオン、イソキサチオン、メチダチオン、サリチオン、アセフェート、ジメトン-Sメチル、ジスルフオトン、モノクロトホス、アジンホスメシル、パラチオン、ホサロン、ピリミホスメチル、プロチオホス等を挙げることができる。

【0102】

カーバメイト剤としては、例えばメトルカルブ、フェノブカルブ、プロボクスル、カルバリル、エチオフエンカルブ、ピリミカルブ、ベンダイオカルブ、カルボスルファン、カルボフラン、メソミル、チオジカルブ等を挙げることができる。

有機塩素剤としては、例えばリンデン、DDT、エンドサルファン、アルドリン、クロルデン等を挙げることができる。

【0103】

ピレスロイド剤としては、例えばベルメトリン、シベルメトリン、デルタメトリン、シハロトリン、シフルトリン、アクリナトリン、フェンバレレート、エトフェンプロックス、シラフルオフエン、フルバリネート、フルシトリネート、ピフェントリン、アレスリン、フェノトリン、フェンプロパトリン、シフェノトリン、フラメトリン、レスメトリン、トランスフルスリン、ブラレトリン、フルフェンプロックス、ハルフェンプロックス、イミプロトリン等を挙げることができる。

【0104】

ネオニコチノイド剤としては、例えばイミダクロプリド、ニテンピラム、アセタミプリド、ジノテフラン、チアメトキサム、チアクロプリド、クロチアニジン等を挙げることができる。

フェニルベンゾイルウレア剤等の昆虫成長制御剤としては、例えばジフルベンズロン、クロロフルアズロン、トリフルムロン、フルフェノクスロン、ヘキサフルムロン、ルフェヌロン、テフルベンズロン、ノバルロン、ブプロフェジン、テブフェノジド、クロマフェノジド、メトキシフェノジド、シロマジン等を挙げることができる。

【0105】

幼若ホルモン剤としては、例えばピリプロキシフェン、フェノキシカルブ、メソブレン、ヒドロブレン等を挙げることができる。

微生物により生産される殺虫性物質としては、例えばアバメクチン、ミルベメクチン、ニッコーマイシン、エマメクチンベンゾエート、イベルメクチン、スピノサドー等を挙げることができる。

【0106】

その他の殺虫剤として、例えばカルタップ、ベンスルタップ、クロルフェナピル、ジアフェンチウロン、硫酸ニコチン、メタアルデヒド、フィプロニル、エチプロール、ピメトロジン、インドキサカルブ、トルフェンピラド、ピリダリル、フルリムフェン、BT剤等を挙げることができる。

殺ダニ剤の活性化合物として、例えばジコホル、フェニソプロモレート、ベンゾメート、テトラジホン、ポリナクチン複合体、アミトラズ、プロパルギル、酸化フェンブタスズ、水酸化トリシクロヘキシルスズ、テブフェンピラド、ピリダベン、フェンピロキシメート、ピリミジフェン、フェナザキン、クロフェンテジン、ヘキシチアゾクス、アセキノシル、キノメチオネート、フェノチオカルブ、エトキサゾール、ビフェナゼート、フルアクリピリム等を挙げることができる。

【0107】

殺線虫剤の活性化合物として、例えばメチルイソシアネート、ホスチアゼート、カズサホス、オキサミル、メスルフェンホス等を挙げることができる。

毒餌としては、例えばモノフルオロ酢酸、ワルファリン、クマテトラリル、ダイファシン等を挙げることができる。

殺菌剤の活性化合物としては、例えば無機銅、有機銅、硫黄、マンネブ、チウラム、チアジアジン、キャブタン、クロロタロニル、イプロベンホス、チオファネートメチル、ベノミル、チアベンダゾール、イプロジオン、プロシミドン、ペンシクロン、メタラキシル、サンドファン、バイレトン、トリフルミゾール、フェナリモル、トリホリン、ジチアノン、トリアジン、フルアジナム、プロベナゾール、ジエトフェンカルブ、イソプロチオラン、ピロキロン、イミノクタジン酢酸塩、エクロメゾール、ダゾメット、クレソキシムメチル等を挙げることができる。

【0108】

除草剤等の活性化合物としては、例えばピアラホス、セトキシジム、トリフルラリン、メフェナセツト等を挙げることができる。

植物調整剤の活性化合物としては、例えばインドール酪酸、エテホン、4-CPA等を挙げることができる。

忌避剤の活性化合物としては、例えばカラン-3,4-ジオール、N,N-ジエチル-m-トリアミド (Deet)、リモネン、リナロール、シトロネラル、メントン、ヒノキチオール、メントール、グラニオール、ユーカリプトール等を挙げることができる。

【0109】

共力剤の活性化合物としては、例えばビス-(2,3,3,3-テトラクロルプロピル) エーテル、N-(2-エチルヘキシル) ビスクロ[2,1,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、 α -[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]-4,5-メチレンジオキシ-2-プロピルトルエン等を挙げることができる。

本発明の殺虫剤の使用形態は任意であり、本発明化合物に農薬補助剤を加えて、例えば水和剤、顆粒水和剤、水溶剤、乳剤、液剤、水中懸濁剤・水中乳濁剤等のフロアブル剤、カプセル剤、粉剤、粒剤、エアゾール剤等に製剤して使用される。これらの製剤中における本発明化合物等の有効成分化合物の含有量は任意であるが、通常は有効成分の合計量で0.001~99.5重量%の範囲から選ばれ、製剤形態、施用方法等の種々の条件により適宜決定すればよいが、例えば、水和剤、顆粒水和剤、水溶剤、乳剤、液剤、フロアブル剤、カプセル剤等では約0.01~90重量%程度、好ましくは1~50重量%、粉剤や粒剤等では0.1~50重量%程度、好ましくは1~10重量%、エアゾール剤等では約0.001~20重量%程度、好ましくは0.01~2重量%の有効成分を含有するように製造することが好適である。

【0110】

用いられる農薬補助剤は、有害生物の忌避効果、防除効果、駆除効果の向上、および安定化、分散性の向上等の目的で、例えば、担体（希釈剤）、展着剤、乳化剤、湿展剤、分散剤、崩壊剤等を用いることができる。

液体担体としては、水、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、メタノール

、ブタノール、グリコール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、メチルナフタレン、シクロヘキサン、動植物油、脂肪酸等を挙げることができる。また、固体担体としてはクレー、カオリン、タルク、珪藻土、シリカ、炭酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、長石、石英、アルミナ、鋸屑、ニトロセルロース、デンプン、アラビアゴム等を用いることができる。

【0111】

乳化剤、分散剤としては通常の界面活性剤を使用することができ、例えば、高級アルコール硫酸ナトリウム、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ラウリルベタイン等の陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤等を用いることができる。

【0112】

また、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル等の展着剤；ジアルキルスルホサクシネート等の湿展剤；カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の固着剤；リゲニンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の崩壊剤を用いることができる。

例えば、水和剤の場合、有効成分である一般式 (I) の化合物、固形担体、および界面活性剤等を混合して原末を製造し、さらにこの原末を使用に際して所定濃度に水で希釈して施用することができる。

【0113】

乳剤の場合、有効成分の上記化合物に対して溶剤および界面活性剤等を混合して原液の乳剤を製造することができ、更にこの原液を使用に際して所定濃度に水で希釈して施用することができる。

粉剤の場合、有効成分の上記化合物、固形担体等を混合してそのまま施用することができ、粒剤の場合には、有効成分の上記化合物、固形担体、および界面活性剤等を混合して造粒することにより製造し、そのまま施用することができる。

【0114】

もっとも、上記の各製剤形態の製造方法は上記のものに限定されることはなく

、有効成分の種類や施用目的等に応じて当業者が適宜選択することができるものである。

使用方法は、有害生物の種類や発生量や、対象とする作物・樹木等の種類や栽培形態・生育状態により異なるが、例えば節足動物類、腹足類、線虫類等に対しては、通常これらの有害生物による被害が発生している場所、ないしは被害の発生が予測される場所に対して、一般的に10アール当たり有効成分量で0.1～1000g、好ましくは1～100gを施用すればよい。

【0115】

具体的な施用方法としては、例えば前述の水和剤、顆粒水和剤、水溶剤、乳剤、液剤、水中懸濁剤・水中乳濁剤等のフロアブル剤、カプセル剤等ではこれらを水で希釈し、対象とする作物、樹木等の種類や栽培形態・生育状態によって10アール当たり10～1000リットルの範囲で、作物、樹木等に対して散布すればよい。また粉剤、粒剤、エアゾール剤の場合には、その製剤の状態で先述の使用方法的範囲で作物、樹木等に施用すればよい。

【0116】

対象とする有害生物が、主として土壌中で作物、樹木等を加害する場合には、例えば水和剤、顆粒水和剤、水溶剤、乳剤、液剤、水中懸濁剤・水中乳濁剤等のフロアブル剤、カプセル剤等を水で希釈し、一般に10アール当たり5～500リットルの範囲で施用すればよい。この際、施用区域全体に均等となるように土壌表面に薬剤を散布するか、又は土壌中に灌注してもよい。製剤の形態が粉剤又は粒剤等の際には、その製剤をそのまま、施用する区域全体に均等となるように土壌表面に散布すればよい。また散布あるいは灌注の際に、有害生物による被害から保護したい種子や作物、樹木等の周囲のみに施用してもよいし、散布中又は散布後に耕耘し、有効成分を機械的に分散させてもよい。

【0117】

さらには、本発明化合物を有効成分とする殺虫剤を公知の方法によって植物種子の周囲に付着させてもよい。この様な処理によって、この種子の播種後に、土壌中における有害生物による被害を防ぐことができるのみでなく、成長後、植物体の茎葉部や花、果実等を、有害生物による被害から保護することもできる。

前述の樹木や倒木、加工木材、貯蔵木材等をシロアリ類又は甲虫類等による被害から保護する場合には、例えば樹木や木材等の周囲土壌等に対して油剤、乳剤、水和剤、ゾル剤の散布・注入・灌注・塗布、粉剤、粒剤等の使用形態にて薬剤を散布する等の方法を挙げることができる。このような場面においても、本発明化合物を有効成分とする有害生物防除剤を単独又は他の活性化合物、例えば殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、忌避剤及び共力剤等と併用又は混合剤として使用して使用することができる。

【0118】

これらの製剤中における本発明化合物等の有効成分化合物の含有量は任意であるが、通常は有効成分の合計量で0.0001～95重量%であり、油剤や粉剤、粒剤等では0.005～10重量%、乳剤、水和剤及びゾル剤等では0.01～50重量%含有させるのが好ましい。具体的には、例えばシロアリ類や甲虫類等を駆除・防除する場合は、 1m^2 当たり有効成分化合物量として0.01～100gを土壌あるいは木材表面に散布すればよい。

(B) 畜産業、水産業場面等

本発明化合物を有効成分とする殺虫剤は畜産業や水産業及び家庭で飼育されるペット等の動物に対して内的又は外的に寄生し、皮膚等の摂食や吸血等の直接の危害を加えたり、病気を蔓延させる等の被害を加える節足動物類、線虫類、吸虫類、条虫類、原生動物類等の有害生物の忌避、駆除・防除に有効であり、これら有害生物が関係する疾病の予防・治療にも使用できる。対象となる動物としては、脊椎動物、例えば温血脊椎動物である牛、羊、山羊、馬、豚等の家畜や養殖魚類等；更には家禽、犬、猫等やマウス、ラット、ハムスター、リス等の齧歯類；フェレット等の食肉目及び魚類等のペットや実験動物等を挙げることができる。

【0119】

有害生物のうち、節足動物門昆虫綱及びクモ綱としては、以下のものを例示することができる。

双翅目としては、例えばヤマトアブ、ツメトゲブユ、アカウシアブ等のアブ科；クロバエ、イエバエ、サシバエ等のイエバエ科；ウマバエ等のウマバエ科；ウシバエ等のウシバエ科；ヒツジキンバエ等のクロバエ科；オオキモンノミバエ等

のノミバエ科；ヒトテンツヤホソバエ等のツヤホソバエ科；オオチョウバエ、ホシチョウバエ等のチョウバエ科；シナハマダラカ、コガタアカイエカ、ヒトスジシマカ等のカ科；オオブユ等のブユ科；ウシヌカカ、ニワトリヌカカ等のヌカカ科などを例示することができる。

【0120】

また、隠翅目としては、例えばネコノミ、イヌノミ等のヒトノミ科などを挙げることができる。

シラミ目としては、ブタジラミ、ウシジラミ等のカイジュウジラミ科；ウマハジラミ等のケモノハジラミ科；ウシホソジラミ等のケモノホソジラミ科；ニワトリハジラミ等のタンカクハジラミ科などを挙げることができる。

【0121】

節足動物門クモ綱のダニ目としては、例えばフタトゲチマダニ、ヤマトマダニ、オウシマダニ、タカサゴキラマダニ等のマダニ科；トリサシダニ等のオオサシダニ科；ワクモ等のワクモ科；ブタニキビダニ等のニキビダニ科；ネコショウセンコウヒゼンダニ、トリヒゼンダニ等のヒゼンダニ科；ミミヒゼンダニ、ウシキュウセンヒゼンダニ等のキュウセンダニ科などを挙げることができる。

【0122】

線形動物門双線綱としては、以下のものを例示することができる。

円虫目としては、例えば牛鉤虫、豚腎虫、豚肺虫、毛様線虫、牛腸結節虫等を挙げることができる。

回虫目としては例えば、豚回虫、鶏回虫等を挙げることができる。

扁形動物門吸虫綱としては、例えば日本住血吸虫、肝テツ、鹿双口吸虫、ウエステルマン肺吸虫、日本鶏卵吸虫等を挙げることができる。

【0123】

条虫綱としては、例えば葉状条虫、拡張条虫、ベネデン条虫、方形条虫、有輪条虫等を挙げることができる。

原生動物門鞭毛虫綱では、根鞭毛虫目としては、例えばHistomonas等を、原鞭毛虫目としては、例えばLeishmania、Trypanosoma等を、多鞭毛虫目としては、例えばGiardia等を、トリコモナス目としては、例えばTrichomonas等を挙げるこ

とができる。

【0124】

さらに、肉質綱のアメーバ目としては、例えばEntamoeba等を、孢子虫綱のピロプラズマ亜綱としては、例えばTheilaria、Babesia等を、晩生孢子虫亜綱としては、例えばEimeria、Plasmodium、Toxoplasma等を挙げることができる。

本発明化合物を有効成分とする殺虫剤は、上述した畜産業や水産業場面等において有効な製剤、及び製剤によって調製された任意の使用形態で、単独又は他の活性化合物、例えば殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、共力剤、植物調整剤、除草剤及び毒餌等と併用又は混合剤として使用することが出来る。より具体的な活性化合物として、「(A) 農業、林業場面等」の項で例示した物質等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0125】

具体的な施用方法としては、例えば家畜やペット等の飼料に混入したり、適切な経口摂取可能な調合薬剤組成物、例えば薬剤上許容しうる担体やコーティング物質を含む錠剤、丸剤、カプセル剤、ペースト、ゲル、飲料、薬用飼料、薬用飲料水、薬用追餌、除放性大粒丸薬、その他胃腸管内に保留されるようにした除放性デバイス等として経口投与したり、又はスプレー、粉末、グリース、クリーム、軟膏、乳剤、ローション、スポットオン、ポアオン、シャンプー等として経皮投与することができる。

【0126】

経皮投与や局所投与の方法としては、局所的又は全身的に節足動物を防除するように動物に取り付けたデバイス（例えば首輪、メダリオンやイヤータッグ等）を利用することもできる。

以下に家畜やペット等に対する駆虫剤として使用する場合の具体的な経口投与方法及び経皮投与方法を示すが、本発明において、これらの投与方法は必ずしも以下の記述に限定されるものではない。薬用飲料製剤として経口的に投与する場合には、通常、ベントナイトのような懸濁剤あるいは湿潤剤又はその他の賦形剤と共に適当な非毒性の溶剤又は水で溶解して懸濁液又は分散液とすればよく、必要に応じて消泡剤を含有してもよい。飲料製剤においては、一般に有効成分化合

物量を0.01～1.0重量%、好ましくは0.01～0.1重量%含有する。

【0127】

乾燥した固体の単位使用形態で経口的に投与する場合には、通常所定量の有効成分化合物を含有するカプセル、丸薬又は錠剤を用いる。これらの使用形態は、活性成分を適当に細粉碎した希釈剤、充填剤、崩壊剤及び又は結合剤、例えばデンプン、乳糖、タルク、ステアリン酸マグネシウム、植物性ゴム等と均質に混和することによって製造される。このような単位使用処方は、治療される宿主動物の種類、感染の程度及び寄生虫の種類及び宿主の体重によって駆虫剤の重量及び含量を適宜設定すればよい。

【0128】

飼料によって投与する場合には、有効成分化合物を飼料に均質に分散させるか、薬剤をトップドレッシングとして使用するかペレットの形態として使用する等の方法などを挙げることができる。抗寄生虫効果を達成するためには、通常、最終飼料中に有効成分化合物を0.0001～0.05重量%、好ましくは0.0005～0.01重量%を含有する。

【0129】

液体担体賦形剤に溶解又は分散させた場合には、前胃内、筋肉内、気管内又は皮下注射によって非経口的に動物に投与すればよい。非経口投与であるので、有効成分化合物は落花生油、綿実油等の植物油と混合するのが好ましい。このような製剤処方においては、一般に有効成分化合物を0.05～50重量%、好ましくは0.1～0.2重量%を含有する。また、ジメチルスルホキシドあるいは炭化水素系溶剤等の担体と混合した製剤は、スプレー又は直接的注加によって家畜やペットの外部表面に直接、そして局所的に投与することができる。

(C) 公衆衛生場面等

本発明の殺虫剤は、衣・食・住環境に悪影響を及ぼしたり、更には人体に危害を加えたり、病原体の運搬や媒介をする等の公衆衛生場面等における有害生物に対して、公衆衛生状態の維持等のための忌避、駆除・防除にも有効である。具体的には本発明の有害生物防除剤は、例えば住居自体やその屋内外の木材、木製家具等の木材加工品、貯蔵食品、衣類、書籍、動物製品（皮、毛、羊毛及び羽毛等

）や植物製品（衣類、紙等）等に被害を及ぼし、衛生的な生活に悪影響を及ぼす鱗翅目類、甲虫類、シミ類、ゴキブリ類、ハエ類及びダニ類等の忌避、駆除・防除に有効である。この様な公衆衛生場面における有害生物として、具体的には以下のものを例示することができる。

【0130】

節足動物門昆虫綱としては、以下のものを例示することができる。

鱗翅目としては、例えばモンシロドクガ等のドクガ科；クヌギカレハガ等のカレハガ科；アオイラガ等のイラガ科；タケノホソクロバ等のマダラガ科；スジマダラノメイガ、スジコナマダラメイガ、ノシメマダラメイガ等のメイガ科；バクガ等のキバガ科；イガ、コイガ等のヒロズコガ科などを挙げるすることができる。

【0131】

甲虫目としては、例えばアオカミキリモドキ等のカミキリモドキ科；マメハンミョウ等のツチハンミョウ科；アオバアリガタハネカクシ等のハネカクシ科；コクゾウムシ、コクゾウムシ等のオサゾウムシ科；アズキゾウムシ、エンドウゾウムシ、ソラマメゾウムシ等のマメゾウムシ科；コクヌストモドキ等のゴミムシダマシ科；ノコギリヒラタムシ、カクムネヒラタムシ等のヒラタムシ科；タバコシバンムシ、ジンサンシバンムシ等のシバンムシ科；ヒメカツオブシムシ、ヒメマルカツオブシムシ、ハラジロカツオブシムシ等のカツオブシムシ科；ニセセマルヒョウホンムシ等のヒョウホンムシ科；チビタケナガシンクイムシ、コナナガシンクイムシ等のナガシンクイムシ科；ヒラタキクイムシ等のヒラタキクイムシ科などを挙げるすることができる。

【0132】

膜翅目としては、例えばキイロスズメバチ等のスズメバチ科；オオハリアリ等のアリ科；キオビベッコウ等のベッコウバチ科などを挙げるすることができる。

双翅目としては、例えばヤマトヤブカ等のカ科；ヌカカ等のヌカカ科；セスジユスリカ等のユスリカ科；アシマダラブユ等のブユ科；アオコブアブ等のアブ科；イエバエ等のイエバエ科；ヒメイエバエ等のハナバエ科；クロキンバエ等のクロバエ科；センチクバエ等のニクバエ科；キイロショウジョウバエ等のショウジョウバエ科；チーズバエ等のチーズバエ科などを挙げるすることができる。

【0133】

隠翅目としては、例えばヒトノミ等のヒトノミ科などを挙げることができる。

粘管目としては、例えばムラサキトビムシ等のヒメトビムシ科などを挙げることができる。

ゴキブリ目としては、例えばチャバネゴキブリ、キョウトゴキブリ等のチャバネゴキブリ科；ワモンゴキブリ、クロゴキブリ、ヤマトゴキブリ等のゴキブリ科などを挙げることができる。

【0134】

直翅目としては、例えばマダラカマドウマ、カマドウマ等のコロギス科などを挙げることができる。

シラミ目としては、例えばアタマジラミ等のヒトジラミ科；ケジラミ等のケジラミ科などを挙げることができる。

半翅目としては、例えばトコジラミ等のトコジラミ科；オオトビサシガメ等のサシガメ科などを挙げることができる。

【0135】

シロアリ目としては、例えばヤマトシロアリ、イエシロアリ等のミゾガシラシロアリ科；ダイコクシロアリ等のレイビシロアリ科などを、チャタテムシ目としては、例えばツヤコチャタテ等のコチャタテ科；ヒラタチャタテ等のコナチャタテ科などを挙げることができる。

シミ目としては、例えばヤマトシミ、セイヨウシミ等のシミ科などを挙げることができる。

【0136】

節足動物門クモ綱としては、以下のものを例示することができる。

ダニ目としては、例えばシュルツェマダニ等のマダニ科；イエダニ等のオオサシダニ科；ミナミツメダニ等のツメダニ科；シラミダニ等のシラミダニ科；ニキビダニ等のニキビダニ科；ヤケヒョウヒダニ等のチリダニ科；ヒゼンダニ等のヒゼンダニ科；アカツツガムシ等のツツガムシ科；ケナガコナダニ、コウノホシカダニ等のコナダニ科；サトウダニ等のサトウダニ科などを挙げることができる。

【0137】

また、真正クモ目としては、例えばカバキコマチグモ等のフクログモ科；アシダカグモ等のアシダカグモ科；シモングモ、イエユウレイグモ等のユウレイグモ科；ヒラタグモ等のヒラタグモ科；チャスジハエトリ、ミスジハエトリ等のハエトリグモ科などを挙げることができる。

サソリ目としては、例えばマダラサソリ等のキョクトウサソリ科などを挙げることができる。

【0138】

その他節足動物門として、唇脚綱オオムカデ目としては、例えばトビズムカデ、アオズムカデ等のオオムカデ科を、ゲジ目としては、例えばゲジ等のゲジ科を挙げることができる。

また節足動物門倍脚綱オビヤスデ目としては、例えばトヤケヤスデ等のヤケヤスデ科を、節足動物門甲殻綱等脚目としては、例えばワラジムシ等のワラジムシ科を挙げることができる。

【0139】

さらに、環形動物門蛭綱顎蛭目としては、例えばヤマビル等のヤマビル科を挙げることができる。

本発明の殺虫剤は、上述した公衆衛生場面において有効な製剤、及び製剤によって調製された任意の使用形態で、単独又は他の活性化合物、例えば殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、共力剤、植物調整剤、除草剤及び毒餌等と併用又は混合剤として使用することが出来る。具体例な他の活性化合物としては、「(A) 農業、林業場面等」の項で例示した物質等を挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0140】

本発明の殺虫剤の使用形態は任意であり、例えば上述の動物製品や植物製品等を保護する際には、油剤、乳剤、水和剤、粉剤等の散布、樹脂蒸散剤等の設置、燻煙剤や煙霧剤の処理、顆粒、錠剤及び毒餌の設置、エアロゾルの噴霧等の方法で防除することができる。これらの製剤中における有効成分化合物量としては、0.0001～95重量%含有するのが好ましい。

【0141】

施用方法としては、有害生物、例えば直接の危害を与える節足動物類や病気の媒介者である節足動物類等に対しては、これらが潜在しうる周囲に例えば油剤、乳剤、水和剤等の散布・注入・灌注・塗布、粉剤等の散布、燻蒸剤、蚊取線香・自己燃焼型燻煙剤・化学反応型煙霧剤等の加熱煙霧剤、フォグging等の燻煙剤、ULV剤等の製剤によって処理する方法などを挙げることができる。また別の製剤形態、例えば顆粒、錠剤又は毒餌としてこれらを設置したり、フローティング粉剤、粒剤等を水路、井戸、貯水池、貯水槽及びその他の流水もしくは停留水中へ滴下するなどの方法で施用すればよい。

【0142】

更に、農業、林業における有害生物でもあるドクガ類等に対しては、「(A) 農業、林業場面等」の項に記載した方法と同様な方法で防除することが可能であり、ハエ類等に対しては家畜の飼料中に混入して糞に有効成分が混入されるようにする方法、及びカ類等に対しては電気蚊取器等で空中へ揮散させる方法等も有効である。

【0143】

これらの使用形態である製剤は、前記したような他の活性化合物、例えば殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、忌避剤又は共力剤との混合剤として存在することもでき、これらの製剤中には有効成分化合物が合計量で0.0001～95重量%含有するのが好ましい。なお、使用時に他の活性化合物と併用することも可能である。

【0144】

家屋や木製家具等をシロアリ類又は甲虫類等による被害から保護する場合には、例えばこれらやその周辺に対して油剤、乳剤、水和剤、ゾル剤の散布・注入・灌注・塗布、粉剤、粒剤等の使用形態にて薬剤を散布する等の方法などを挙げることができる。この様な場面においても本発明化合物を単独又は他の活性化合物、例えば殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、忌避剤及び共力剤等と併用又は混合剤として使用して使用することが出来る。

【0145】

これらの製剤中における本発明化合物等の有効成分化合物の含有量は任意であ

るが、通常は有効成分の合計量で0.0001～95重量%であり、油剤や粉剤、粒剤等では0.005～10重量%、乳剤、水和剤及びゾル剤等では0.01～50重量%含有させるのが好ましい。具体的には、例えばシロアリ類や甲虫類等を駆除・防除する場合は、 1 m^2 当たり有効成分化合物量として0.01～100gを周囲あるいは直接表面に散布すればよい。

【0146】

人体に危害を加えたり、病原体の運搬や媒介をする等の有害生物の忌避、駆除・防除に際しては、上述のようなものの他に、適切な経口摂取可能な調合薬剤組成物等、例えば薬剤上許容しうる担体やコーティング物質を含む錠剤、丸剤、カプセル剤、ペースト、ゲル、飲料、薬用飼料、薬用飲料水、薬用追餌、除放射性大粒丸薬、その他胃腸管内に保留されるようにした除放射性デバイス等として経口投与、あるいはスプレー、粉末、グリース、クリーム、軟膏、乳剤、ローション、スポットオン、ポアオン、シャンプー等として経皮投与することができる。

具体的な製剤処方等は、「(B) 畜産業、水産業場面等」の項で説明した方法と同様に処方することができる。

【0147】

【実施例】

次に本発明の実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

合成例-1 N-(4-クロロベンジル)-2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸アミド(化合物No.62)の合成

4-トリフルオロメチルフェニルヒドラジン(8.40 g, 47.7 mmol)を1 N塩酸(130 ml)に懸濁し、メカニカルスターラーでよく攪拌した。ピルビン酸(4.20 g, 47.7 mmol)の水溶液(50 ml)を加え、激しく攪拌した。6時間後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、ろ過し、濃縮して得られる残渣をヘキサン：クロロホルム(1：1)混合溶媒で洗浄し、2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸(10.47 g, 42.52 mmol, 89%)を得た。

mp 190-191 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.19 (3 H, s), 7.23 (2 H, d), 7

.60 (2 H, d), 7.87 (1 H, brs).

2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸 (0.74 g, 3.0 mmol) をジクロロメタン (15 ml) に溶かし、4-クロロベンジルアミン (0.42 g, 3.0 mmol) と 1-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]-3-エチルカーボジイミド塩酸塩 (0.58 g, 3.0 mmol) を加えた。20時間後、1 N塩酸、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過後、濃縮して得られる残渣をヘキサン/クロロホルム (1/1) 混合溶媒に懸濁し、濾過すると、N-(4-クロロベンジル)-2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸アミド (化合物No.62) (0.83 g, 2.2 mmol, 75%) を得た。

化合物No.62: mp 124-125 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 7.15 (2 H, d), 7.27 (2 H, d), 7.32 (2 H, d), 7.53 (2 H, d), 7.69 (1 H, brs).

【0148】

合成例-2 N-(4-メトキシベンジル)-2-(4-クロロフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸アミド (化合物No.93) の合成

2-(4-クロロフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸 (0.64 g, 3.0 mmol) をテトラヒドロフラン (3 ml) に溶かし、氷冷下、カルボニルジイミダゾール (0.49 g, 3.0 mmol) を加えた。室温で1時間攪拌後、4-メトキシベンジルアミン (0.41 g, 3.0 mmol) のテトラヒドロフラン (3 ml) 溶液を加えた。15時間後、6 N塩酸、1 N水酸化ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過後、濃縮して得られる残渣をヘキサン/クロロホルム (1/1) 混合溶媒に懸濁し、濾過すると、N-(4-メトキシベンジル)-2-(4-クロロフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸アミド (化合物No.93) (0.76 g, 2.3 mmol, 76%) を得た。

化合物No.93: mp 156-158 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.13 (3 H, s), 3.81 (3 H, s), 4.50 (2 H, d), 6.88 (2 H, d), 7.00 (2 H, d), 7.23 (2 H, d), 7.26 (2 H, d), 7.44 (1 H, brs).

【0149】

合成例-3 N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸アミド(化合物No.63)の合成

2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸(12.31 g, 50.00 mmol)をジクロロメタン(250 ml)とN,N-ジメチルホルムアミド(25 ml)に溶かし、5-アミノメチル-2-クロロピリジン(7.13 g, 50.0 mmol)と1-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]-3-エチルカーボジイミド塩酸塩(9.59 g, 50.0 mmol)を加えた。30時間後、1N塩酸、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過後、濃縮して得られる残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸アミド(化合物No.63)(14.47 g, 39.02 mmol, 78%)を得た。

化合物No.63: mp 184 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 4.57 (2 H, d), 7.15 (2 H, d), 7.31 (1 H, d), 7.35 (1 H, brt), 7.54 (2 H, d), 7.64 (1 H, s), 7.66 (1 H, dd), 8.38 (1 H, d).

【0150】

合成例-4 N'-(4-クロロフェニル)-2-(4-クロロフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸ヒドラジド(化合物No.104, 105)の合成

ピルビン酸(0.88 g, 10.0 mmol)をテトラヒドロフラン(20 ml)に溶かし、氷冷下、カルボニルジイミダゾール(1.62 g, 10 mmol)を加えた。室温で1時間攪拌後、4-クロロフェニルヒドラジン塩酸塩(3.94 g, 22.0 mmol)とトリエチルアミン(2.53 g, 25 mmol)を加えた。6時間後、1N塩酸を加え、有機層を酢酸エチルで抽出した。飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過後、濃縮して、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、(E)-N'-(4-クロロフェニル)-2-(4-クロロフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸ヒドラジド(化合物No.104)(0.63 g, 1.9 mmol, 14%), (Z)-N'-(4-クロロフェニル)-2-(4-クロロフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸ヒドラジド(化合物No. 105)(0.06 g, 0.44 mmol, 4%)を得た。

化合物No.104: mp 169-171 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.09 (3 H, s), 6.

10 (1 H, brs), 6.80 (2 H, d, $J=8.8$ Hz), 7.08 (2 H, d, $J=8.8$ Hz), 7.16 (2 H, d, $J=8.8$ Hz), 7.28 (2 H, d, $J=8.8$ Hz), 7.67 (1 H, brs), 8.55 (1 H, brs).

化合物No.105: mp 160-162 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.27 (3 H, s), 6.13 (1 H, brs), 6.82 (2 H, d, $J=8.4$ Hz), 7.05 (2 H, d, $J=8.8$ Hz), 7.20 (2 H, d, $J=8.4$ Hz), 7.22 (2 H, d, $J=8.8$ Hz), 7.46 (1 H, brs), 12.66 (1 H, brs).

【0151】

合成例-5 N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-2-[N-エトキシメチル-N-(4-トリフルオロメチルフェニル)ヒドラゾノ]プロピオン酸アミド (化合物No.127) の合成

N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸アミド (0.4 g, 1 mmol) のN、N-ジメチルホルムアミド (3 ml) 溶液に60%水素化ナトリウム (0.060 g, 1.5 mmol) を加え、10分間攪拌した。そこに、エトキシメチルクロリド (0.14 g, 1.5 mmol) を加え、室温にて1時間攪拌した。その反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-2-[N-エトキシメチル-N-(4-トリフルオロメチルフェニル)ヒドラゾノ]プロピオン酸アミド (化合物No.127) (0.24 g, 0.56 mmol, 56%) を得た。

化合物No.127: mp 90-91 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.21 (3 H, t), 1.96 (3 H, s), 3.55 (2 H, q), 4.55 (2 H, d), 5.01 (2 H, s), 7.04 (2 H, d), 7.32 (1 H, d), 7.55 (2 H, d), 7.68 (2 H, dd), 8.38 (1 H, s).

【0152】

合成例-6 N-(4-クロロペンジル)-2-[N-メチル-N-(4-トリフルオロメチルフェニル)ヒドラゾノ]プロピオン酸アミド (化合物No.109) の合成

ピルビン酸エチル (3.3 g, 28 mmol)、4-トリフルオロメチルフェニルヒドラジン (5.0 g, 28 mmol) とエタノール (50 ml) の混合物を5時間加熱還流した。室温に冷却後、溶媒を留去し、酢酸エチル、水を加えて抽出した。有機相を

飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過後、濃縮し、粗な 2- (4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ) プロピオン酸エチル (4.7 g, 17 mmol, 61%) を得た。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.39 (3 H, t), 2.14 (3 H, s), 4.33 (2 H, q), 7.27 (2 H, d), 7.55 (2 H, d), 7.78 (1 H, s).

2- (4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ) プロピオン酸エチル (1.37 g, 5.00 mmol) のテトラヒドロフラン (10 ml) 溶液に、60%水素化ナトリウム (0.2 g, 5 mmol) を徐々に加えて、30分間攪拌した。ヨウ化メチル (0.85 g, 5.0 mmol) を徐々に加えて、さらに室温で1時間攪拌した。溶媒を留去し、酢酸エチル、水を加えて抽出した。有機相を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過後、濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、2- [N-メチル-N- (4-トリフルオロメチルフェニル) ヒドラゾノ] プロピオン酸エチル (1.0 g, 3.6 mmol, 72%) を得た。

mp 71-72 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.40 (3 H, t), 2.22 (3 H, s), 3.40 (3 H, s), 4.36 (2 H, q), 7.18 (2 H, d), 7.54 (2 H, d).

2- [N-メチル-N- (4-トリフルオロメチルフェニル) ヒドラゾノ] プロピオン酸エチル (0.94 g, 3.3 mmol) をテトラヒドロフラン (10 ml) に溶解し、1 N 水酸化ナトリウム水溶液 (6.5 ml, 6.6 mmol) を加え、室温で一夜放置した。1 N 塩酸を加えて酸性にすると、結晶が析出した。酢酸エチルを加えて結晶を溶かして、抽出した。有機相を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過後、濃縮し、2- [N-メチル-N- (4-トリフルオロメチルフェニル) ヒドラゾノ] プロピオン酸 (0.6 g, 2.4 mmol, 72%) を得た。

mp 53-54 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.49 (3 H, s), 3.54 (3 H, s), 7.17 (2 H, d), 7.61 (2 H, d).

2- [N-メチル-N- (4-トリフルオロメチルフェニル) ヒドラゾノ] プロピオン酸 (0.59 g, 2.3 mmol), 4-クロロベンジルアミン (0.33 g, 2.3 mmol), 1- [3- (ジメチルアミノ) プロピル] -3-エチルカーボジイミド塩酸塩 (0.44 g, 2.3 mmol) とジクロロメタン (10 ml) の混合物を室温で一夜放置した。クロロホルムを加えて抽出し、1 N 塩酸、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄

し、硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過後、濃縮して得られる残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、N-(4-クロロベンジル)-2-[N-メチル-N-(4-トリフルオロメチルフェニル)ヒドラゾノ]プロピオン酸アミド(化合物No.109)(0.30 g, 0.78 mmol, 34%)を得た。

化合物No.109: mp 112-113 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.24 (3 H, s), 3.31 (3 H, s), 4.53 (2 H, d), 7.02 (2 H, d), 7.30 (4 H, m), 7.54 (2 H, d).

【0153】

合成例-7 N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-2-[N-メチル-N-(4-トリフルオロメチルフェニル)ヒドラゾノ]プロピオン酸アミド(化合物No.110)の合成

N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸アミド(化合物No.63)(1.0 g, 2.7 mmol)のN、N-ジメチルホルムアミド(5 ml)溶液に60%水素化ナトリウム(0.12 g, 3.0 mmol)を加え、10分間攪拌した。そこに、ヨウ化メチル(0.40 g, 2.8 mmol)を徐々に加え、室温にて2時間攪拌した。その反応混合物に、氷水、酢酸エチルを加えて抽出した。有機相を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮した残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-2-[N-メチル-N-(4-トリフルオロメチルフェニル)ヒドラゾノ]プロピオン酸アミド(化合物No.110)(0.80 g, 2.1 mmol, 77%)を得た。

化合物No.110: mp 141-142 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.23 (3 H, s), 3.32 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 7.03 (2 H, d), 7.31 (1 H, d), 7.55 (2 H, d), 7.60 (1 H, brs), 7.67 (1 H, dd), 8.37 (1 H, s).

【0154】

合成例-8 N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-3-エトキシ-2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸アミド(化合物No.170)の合成

ブロモピルビン酸エチル(1.95 g, 10.0 mmol)とエタノール(2 ml)の混合物中に水冷下、4-トリフルオロメチルフェニルヒドラジン(1.76 g, 10.0 mmol)

を徐々に加えた。室温にて1時間攪拌した。この溶液を、エタノール (20 ml) に 60%水素化ナトリウム (0.4 g, 10.0 mmol) を徐々に加えて得た溶液中に、水冷下、滴下した。室温にて一夜放置後、溶媒を留去し、酢酸エチル、水を加えて抽出した。有機相を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過後、濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、3-エトキシ-2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸エチル (0.57 g, 1.8 mmol, 18%) を得た。

n_D^{25} 1.5250; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.24 (3 H, t), 1.38 (3 H, t), 3.59 (2 H, q), 4.32 (4 H, m), 7.27 (2 H, d), 7.54 (2 H, d), 12.38 (1 H, s).

3-エトキシ-2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸エチル (0.5 g, 1.6 mmol) をテトラヒドロフラン (2 ml) に溶解し、1 N 水酸化ナトリウム水溶液 (3.2 ml, 3.2 mmol) を加え、室温で一夜放置した。1 N 塩酸を加えて酸性とし、酢酸エチルと水を加えて、抽出した。有機相を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過後、濃縮し、3-エトキシ-2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸 (0.3 g, 1.0 mmol, 65%) を得た。

mp 96-99 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.31 (3 H, t), 3.70 (2 H, q), 4.46 (2 H, s), 7.28 (2 H, d), 7.56 (2 H, d), 12.42 (1 H, s).

3-エトキシ-2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸 (0.3 g, 1 mmol)、5-アミノメチル-2-クロロピリジン (0.21 g, 1.5 mmol)、1-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]-3-エチルカーボジイミド塩酸塩 (0.29 g, 1.5 mmol) とクロロホルム (10 ml) の混合物を室温で一夜放置した。クロロホルムを加えて抽出し、1 N 塩酸、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過後、濃縮して得られる残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-3-エトキシ-2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ)プロピオン酸アミド (化合物No.170) (0.3 g, 0.72 mmol, 72%) を得た。

化合物No.170: mp 98-99 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.20 (3 H, t), 3.57

(2 H, q), 4.36 (2 H, s), 4.51 (2 H, d), 6.22 (2 H, d), 7.33 (1 H, d), 7.37 (1 H, d), 7.52 (2 H, d), 7.64 (1 H, dd), 7.85 (1 H, brt).

【0155】

合成例-9 N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-2-クロロ-2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ)酢酸アミド(化合物No.5)の合成
水(120 ml)に濃塩酸(5 ml)を加えた溶液中に、4-トリフルオロメチルフェニルヒドラジン(4.1 g, 23 mmol)を徐々に加えた。グリオキシル酸の40%水溶液(4.3 g, 23 mmol)を徐々に加えて室温にて5時間攪拌した。一夜放置後、酢酸エチルを加えて抽出した。有機相を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた結晶をヘキサンと少量の酢酸エチルで洗浄し、(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ)酢酸(4.7 g, 20 mmol, 88%)を得た。

mp 125 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 7.21 (1 H, s), 7.25 (2 H, d), 7.62 (2 H, d), 11.45 (1 H, s), 12.55 (1 H, s).

(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ)酢酸(2.3 g, 10 mmol)、5-アミノメチル-2-クロロピリジン(1.4 g, 10 mmol)、1-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]-3-エチルカーボジイミド塩酸塩をジクロロメタン(30 ml)に加え、室温にて、8時間攪拌した。一夜放置後、1 N塩酸とクロロホルムを加えたが溶解せず、結晶をろ別した。得られた結晶を乾燥し、N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ酢酸アミド(2.1 g, 5.9 mmol)を得た。さらにろ液を抽出し、有機相を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた結晶をヘキサンと少量の酢酸エチルで洗浄し、N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ酢酸アミド(0.40 g, 1.1 mmol, 70%)を得た。

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 4.41 (2 H, d), 7.22 (1 H, s), 7.34 (2 H, d), 7.49 (1 H, d), 7.58 (2 H, d), 7.77 (1 H, dd), 8.36 (1 H, d), 8.81 (1 H, t).

N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-4-トリフルオロメチルフェニル

ヒドラゾノ酢酸アミド (1.3 g, 3.6 mmol) のN、N-ジメチルホルムアミド (6 ml) 溶液にN-クロロスクシンイミド (0.53 g, 4.0 mmol) を加え、室温にて一夜放置した。氷水、酢酸エチルを加えて抽出し、有機相をチオ硫酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濃縮後、ヘキサンと少量の酢酸エチルを加えて、生じた結晶を洗浄、ろ過し、N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-2-クロロ-2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ) 酢酸アミド (化合物No.5) (1.15 g, 2.95 mmol, 82%) を得た。

化合物No.5: mp 172-173 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.61 (2 H, d), 7.10 (1 H, brs), 7.20 (2 H, d), 7.33 (1 H, d), 7.58 (2 H, d), 7.70 (1 H, dd), 8.33 (1 H, s), 8.38 (1 H, d).

【0156】

合成例-10 N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-2-メチルアミノ-2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ) 酢酸アミド (化合物No.191) の合成

N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-2-クロロ-2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ) 酢酸アミド (化合物No.5) (0.4 g, 1 mmol)、トリエチルアミン (0.1 g, 1 mmol) のテトラヒドロフラン (10 ml) 溶液に40%メチルアミン水溶液 (78 mg, 1.0 mmol) を徐々に加え、室温にて一夜放置した。さらに40%メチルアミン水溶液 (10 mg, 0.13 mmol) を加えて室温にて1時間攪拌後、酢酸エチル、水を加えて抽出した。有機相を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-2-メチルアミノ-2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ) 酢酸アミド (化合物No.191) (0.13 g, 0.34 mmol, 34%) を得た。

化合物No.191: mp 156 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.96 (3 H, d), 4.54 (2 H, d), 5.11 (1 H, brd), 7.05 (2 H, d), 7.13 (1 H, s), 7.32 (1 H, d), 7.50 (2 H, d), 7.65 (1 H, dd), 8.37 (1 H, d).

【0157】

合成例-11 N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-2-シアノ-2-

(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ) 酢酸アミド (化合物No.184, 185) の合成

ジクロロメタン (50 ml) 中に、シアノ酢酸 (2.6 g, 0.030 mol) と 5-アミノメチル-2-クロロピリジン (4.3 g, 0.030 mol) と 1-[3-(ジメチルアミノ) プロピル]-3-エチルカーボジイミド塩酸塩 (5.8 g, 0.030 mol) を加え、一夜攪拌した。クロロホルムと 1 N 塩酸を加えたところ、結晶が析出した。結晶をろ取し、酢酸エチルに溶解、水を加えて抽出した。有機相を飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過後、濃縮して得られる残渣をヘキサンと少量の酢酸エチルで洗浄し、N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-2-シアノ酢酸アミド (6.1 g, 0.029 mol, 97%) を得た。

mp 119 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 3.72 (2 H, s), 4.32 (2 H, d), 7.50 (1 H, d), 7.75 (1 H, dd), 8.33 (1 H, d), 8.80 (1 H, brs).

4-トリフルオロメチルアニリン (0.97 g, 6.0 mmol) を酢酸 (3.5 ml), 水 (1.7 ml), 濃塩酸 (1.7 ml) に徐々に加えて溶解し、5 °C に冷却した。亜硝酸ナトリウム (0.5 g, 7.2 mmol) の水 (2 ml) 溶液を 10 °C 以下で徐々に加えた。この溶液を、N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-2-シアノ酢酸アミド (1.3 g, 6.0 mmol), 酢酸ナトリウム (1.23 g, 15.0 mmol), エタノール (30 ml) と 1 N 炭酸ナトリウム水溶液 (40 ml) の混合物中に徐々に加えた。室温で 5 時間攪拌後、水、酢酸エチルを加えて抽出した。有機相を飽和食塩水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過後、濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-2-シアノ-2-(4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾノ) 酢酸アミド (化合物No.184) (0.12 g, 0.30 mmol, 5%)、(化合物No.185) (1.15 g, 3.00 mmol, 50%) を得た。幾何異性 (E/Z) は未決定である。

化合物No.184: mp 204-205 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 4.43 (2 H, d), 7.53 (1 H, d), 7.63 (2 H, d), 7.74 (2 H, d), 7.85 (1 H, dd), 8.43 (1 H, d), 9.23 (1 H, t).

化合物No.185: mp 205-206 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 4.46 (2 H, d), 7.50 (1 H, d), 7.72 (2 H, d), 7.82 (3 H, m), 8.39 (1 H, d), 9.04 (1 H, t).

), 12.04 (1 H, s).

合成例-12

上記合成例-1~11と同様に下記表-1~3に記載の化合物を合成した。

【0158】

【表1】

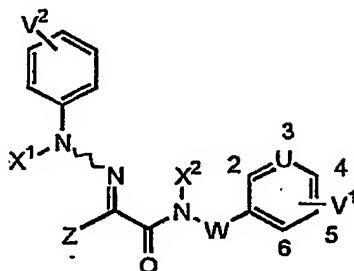


表-1

No.	U	V ¹	V ²	W	X ¹	X ²	Z	E/Z
1	CH	4-Cl	4-Cl	CH ₂	H	H	H	E
2	CH	4-CF ₃	4-Cl	CH ₂	H	H	H	E
3	N	4-Cl	3-CF ₃	CH ₂	CH ₂ C ₆ H ₅ -4-CN	H	H	E
4	CH	4-Cl	4-Cl	CH ₂	H	H	Cl	E
5	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Cl	E
6	CH	H	H	CH ₂	H	H	Me	E
7	CH	H	4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
8	CH	H	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
9	N	H	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
10	CH	3-F	4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
11	CH	3,4-F	4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
12	CH	3,4-F	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
13	CH	4-F	4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
14	CH	4-F	2,4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
15	CH	4-F	4-Br	CH ₂	H	H	Me	E
16	CH	4-F	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
17	N	4-F	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
18	CH	2-Cl	4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
19	CH	2,4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
20	CH	3-Cl	4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
21	CH	3-Cl	4-Br	CH ₂	H	H	Me	E
22	CH	3,4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
23	CH	3,5-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
24	CH	4-Cl	2,5-F	CH ₂	H	H	Me	E
25	CH	4-Cl	3-F	CH ₂	H	H	Me	E
26	CH	4-Cl	3,4,5-F	CH ₂	H	H	Me	E
27	N	4-Cl	3,4,5-F	CH ₂	H	H	Me	E
28	CH	4-Cl	3,5-F	CH ₂	H	H	Me	E
29	N	4-Cl	3,5-F	CH ₂	H	H	Me	E
30	CH	4-Cl	3-F-4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E

【0159】

【表2】

表-1のつづき

No.	U	V ¹	V ²	W	X ¹	X ²	Z	E/Z
31	N	4-Cl	3-F-4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
32	CH	4-Cl	4-F	CH ₂	H	H	Me	E
33	N	4-Cl	4-F	CH ₂	H	H	Me	E
34	CH	4-Cl	3-CF ₃ -4-F	CH ₂	H	H	Me	E
35	N	4-Cl	3-CF ₃ -4-F	CH ₂	H	H	Me	E
36	CH	4-Cl	2-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
37	N	4-Cl	2,4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
38	CH	4-Cl	3-Cl-4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
39	N	4-Cl	3-Cl-4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
40	CH	4-Cl	2,6-Cl-4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
41	N	4-Cl	2,6-Cl-4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
42	CH	4-Cl	3-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
43	CH	4-Cl	3,4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E,Z
44	N	4-Cl	3,4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
45	CH	4-Cl	3,4,5-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
46	CH	4-Cl	3,4,5-Cl	CH ₂	H	H	Me	Z
47	N	4-Cl	3,4,5-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
48	CH	4-Cl	3,5-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
49	CH	4-Cl	4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
50	N	4-Cl	4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
51	CH	4-Cl	3-Br	CH ₂	H	H	Me	E
52	CH	4-Cl	4-Br	CH ₂	H	H	Me	E
53	N	4-Cl	4-Br	CH ₂	H	H	Me	E
54	CH	4-Cl	4-CN	CH ₂	H	H	Me	E
55	CH	4-Cl	4-Me	CH ₂	H	H	Me	E
56	CH	4-Cl	4-Et	CH ₂	H	H	Me	E
57	CH	4-Cl	4- <i>t</i> -Bu	CH ₂	H	H	Me	E
58	CH	4-Cl	2-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
59	CH	4-Cl	3-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
60	N	4-Cl	3-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
61	N	4-Cl	3,5-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
62	CH	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
63	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
64	CH	4-Cl	4-OCF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
65	N	4-Cl	4-OCF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
66	CH	4-Cl	4-SCF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
67	CH	4-Cl	4-SOF ₃	CH ₂	H	H	Me	Z
68	N	4-Cl	4-SCF ₃	CH ₂	H	H	Me	E,Z
69	N	4,5-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
70	CH	4-Br	3,4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E

【0160】

【表 3】

表-1 のつづき

No.	U	V ¹	V ²	W	X ¹	X ²	Z	E/Z
71	CH	4-Br	4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
72	CH	4-Br	4-Br	CH ₂	H	H	Me	E
73	CH	4-Br	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
74	N	4-Br	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
75	N	5-Br	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
76	CH	2,3-Me	4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
77	CH	2,3-Me	4-Et	CH ₂	H	H	Me	E
78	CH	4-Me	4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
79	N	4-Me	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
80	CH	4-Et	3,5-Me	CH ₂	H	H	Me	E
81	CH	4-Et	4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
82	N	4-Et	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
83	CH	4-Pr	4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
84	CH	4-Pr	4-Et	CH ₂	H	H	Me	E
85	N	4-Bu	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
86	CH	4-t-Bu	4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
87	CH	3-CF ₃	4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
88	CH	3,5-CF ₃	4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
89	CH	4-CF ₃	3,4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
90	CH	4-CF ₃	4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
91	CH	4-CF ₃	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
92	N	4-CF ₃	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
93	CH	4-OMe	4-Cl	CH ₂	H	H	Me	E
94	N	4-OMe	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
95	N	4-OEt	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
96	CH	4-OCF ₃	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
97	N	4-NMe ₂	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
98	N	4-NHMe	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
99	CH	4-SCF ₃	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Me	E
100	CH	4-Cl	4-Cl	CHMe	H	H	Me	E
101	CH	4-Cl	4-Cl	CH ₂ CH ₂	H	H	Me	E
102	CH	4-Cl	H	NH	H	H	Me	E
103	CH	4-Cl	4-Me	NH	H	H	Me	E
104	CH	4-Cl	4-Cl	NH	H	H	Me	E
105	CH	4-Cl	4-Cl	NH	H	H	Me	E
106	N	4-Cl	4-CF ₃	NH	H	H	Me	Z
107	CH	4-CF ₃	4-Cl	O	H	H	Me	E
108	CH	4-CF ₃	4-CF ₃	O	H	H	Me	E
109	CH	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	Me	H	Me	E
110	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	Me	H	Me	E

【0161】

【表 4】

表-1 のつづき

No.	U	V ¹	V ²	W	X ¹	X ²	Z	E/Z
111	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	Me	Me	Me	E,Z
112	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	Me	CO ₂ Me	Me	E
113	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	Et	H	Me	E
114	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	Pr	H	Me	E
115	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	<i>i</i> -Pr	H	Me	E
116	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	Bu	H	Me	E
117	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	CH ₂ c-Pr	H	Me	E
118	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	<i>i</i> -Bu	H	Me	E
119	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	<i>s</i> -Bu	H	Me	E
120	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	H	Me	E
121	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	CH ₂ CH(Me)=CH ₂	H	Me	E
122	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	CH ₂ CN	H	Me	E
123	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	CH ₂ CH ₂ F	H	Me	E
124	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	CH ₂ CF ₃	H	Me	E
125	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	CH ₂ OMe	H	Me	E
126	CH	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	CH ₂ OEt	H	Me	E
127	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	CH ₂ OEt	H	Me	E
128	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	CH ₂ O <i>i</i> -Pr	H	Me	E
129	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	CH ₂ O <i>i</i> -Bu	H	Me	E
130	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OMe	H	Me	E
131	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	CH ₂ CO ₂ Et	H	Me	E
132	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	Bn	H	Me	E
133	N	4-Cl	3-CF ₃	CH ₂	CH ₂ C ₆ H ₅ -4-CN	H	Me	E
134	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	CH ₂ C ₆ H ₅ -4-CN	H	Me	E
135	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	CH ₂ C ₆ H ₅ -4-Me	H	Me	E
136	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	COMe	H	Me	E
137	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	CH ₂ SMe	H	Me	E
138	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	CH ₂ CO ₂ Et	CH ₂ CO ₂ Et	Me	E
139	CH	H	4-Cl	CH ₂	H	H	Et	E
140	CH	4-Br	4-Cl	CH ₂	H	H	Et	E
141	CH	4-Me	4-Cl	CH ₂	H	H	Et	E
142	CH	4-CF ₃	4-Cl	CH ₂	H	H	Et	Z
143	CH	4-CF ₃	4-Cl	CH ₂	H	H	Et	E
144	CH	4-F	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Et	E
145	CH	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Et	E
146	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Et	E
147	CH	4-CF ₃	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Et	E
148	CH	4-Br	4-Cl	CH ₂ CH ₂	H	H	Et	E
149	CH	H	4-Cl	CH ₂	H	H	Pr	Z
150	CH	H	4-Cl	CH ₂	H	H	Pr	E

【0162】

【表 5】

表-1 のつづき

No.	U	V ¹	V ²	W	X ¹	X ²	Z	E/Z
151	CH	4-Cl	4-Cl	CH ₂	H	H	Pr	Z
152	CH	4-Cl	4-Cl	CH ₂	H	H	Pr	E
153	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	Pr	E
154	CH	4-Me	4-Cl	CH ₂	H	H	Pr	Z
155	CH	4-Me	4-Cl	CH ₂	H	H	Pr	E
156	CH	H	4-Cl	CH ₂	H	H	<i>i</i> -Pr	E
157	CH	4-Cl	4-Cl	CH ₂	H	H	<i>i</i> -Pr	E
158	CH	4-Br	4-Cl	CH ₂	H	H	<i>i</i> -Pr	E
159	CH	4-CF ₃	4-Cl	CH ₂	H	H	<i>i</i> -Pr	Z
160	CH	4-CF ₃	4-Cl	CH ₂	H	H	<i>i</i> -Pr	E
161	CH	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	<i>i</i> -Pr	Z
162	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	<i>i</i> -Pr	Z
163	CH	H	4-Cl	CH ₂	H	H	<i>s</i> -Bu	Z
164	CH	H	4-Cl	CH ₂	H	H	<i>s</i> -Bu	E
165	CH	4-Cl	4-Cl	CH ₂	H	H	<i>s</i> -Bu	Z
166	CH	4-Cl	4-Cl	CH ₂	H	H	<i>s</i> -Bu	E
167	CH	4-CF ₃	4-Cl	CH ₂	H	H	<i>s</i> -Bu	Z
168	CH	4-CF ₃	4-Cl	CH ₂	H	H	<i>s</i> -Bu	E
169	CH	4-CF ₃	4-CF ₃	NH	H	H	CF ₃	E
170	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	CH ₂ OEt	E
171	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	CH ₂ SM _e	E
172	CH	H	4-Cl	CH ₂	H	H	CN	
173	CH	H	4-Cl	CH ₂	H	H	CN	
174	CH	H	4-CF ₃	CH ₂	H	H	CN	
175	CH	H	4-CF ₃	CH ₂	H	H	CN	
176	CH	4-Cl	4-Cl	CH ₂	H	H	CN	
177	CH	4-Cl	4-Cl	CH ₂	H	H	CN	
178	CH	4-Cl	4-Br	CH ₂	H	H	CN	
179	N	4-Cl	4-CN	CH ₂	H	H	CN	
180	CH	4-Cl	4-Me	CH ₂	H	H	CN	
181	CH	4-Cl	4-Me	CH ₂	H	H	CN	
182	CH	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	CN	
183	CH	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	CN	
184	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	CN	
185	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	CN	
186	N	4-Cl	4-NO ₂	CH ₂	H	H	CN	
187	CH	4-CF ₃	4-Cl	CH ₂	H	H	CN	
188	CH	4-CF ₃	4-Cl	CH ₂	H	H	CN	
189	CH	4-CF ₃	4-CF ₃	CH ₂	H	H	CN	
190	CH	4-CF ₃	4-CF ₃	CH ₂	H	H	CN	

【0163】

【表 6】

表-1 のつづき

No.	U	V ¹	V ²	W	X ¹	X ²	Z	E/Z
191	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	NHMe	E
192	N	4-Cl	4-CF ₃	CH ₂	H	H	NMe ₂	E

Z が CN の場合の幾何異性 (E/Z) は未決定である。

【0164】

【表 7】

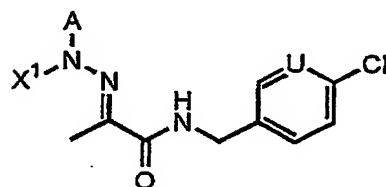


表-2

No.	A	U	X ¹
193	2-pyridyl	CH	H
194	6-chloropyridin-3-yl	CH	H
195	6-chloropyridin-3-yl	N	H
196	5-trifluoromethylpyridin-2-yl	CH	H
197	5-trifluoromethylpyridin-2-yl	N	H
198	4-trifluoromethylpyrimidin-2-yl	CH	H
199	5-trifluoromethylpyridin-2-yl	N	Me
200	5-trifluoromethylpyridin-2-yl	CH	Me

【0165】

【表 8】

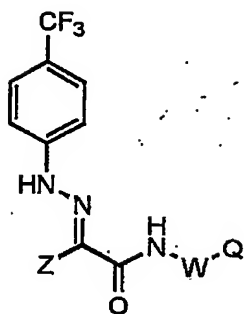


表-3

No.	Q	W	Z
201	2-naphthyl	CH ₂	Me
202	2-furyl	CH ₂	Me
203	5-methylfuran-2-yl	CH ₂	Me
204	tetrahydrofuran-2-yl	CH ₂	Me
205	tetrahydrofuran-3-yl	CH ₂	Me
206	5-bromoisoxazol-3-yl	CH ₂	Me
207	2-thienyl	CH ₂	Me
208	5-chlorothiophen-2-yl	CH ₂	Me
209	2,5-dichlorothiophen-3-yl	CH ₂	Me
210	4-bromothiophen-2-yl	CH ₂	Me
211	5-bromothiophen-2-yl	CH ₂	Me
212	2-chlorothiazol-5-yl	CH ₂	Me
213	2-methylthiazol-4-yl	CH ₂	Me
214	2-pyridyl	CH ₂	Me
215	4-pyridyl	CH ₂	Me
216	2-fluoropyridin-4-yl	CH ₂	Me
217	2-chloropyridin-4-yl	CH ₂	Me
218	6-chloropyridin-2-yl	CH ₂	Me
219	2,6-dichloropyridin-4-yl	CH ₂	Me
220	2-chloro-6-methylpyridin-4-yl	CH ₂	Me
221	5-trifluoromethylpyridin-2-yl	NMe	Me
222	3-chloro-5-trifluoromethylpyridin-2-yl	CH ₂	Me
223	pyrazin-2-yl	CH ₂	Et
224	5-methylpyrazin-2-yl	CH ₂	Me
225	2-chloropyrimidin-5-yl	CH ₂	Me
226	6-chloropyridazin-3-yl	CH ₂	Me

【0166】

化合物 No.: 物性値 (融点、屈折率、 ^1H NMR)

- 1: mp 201 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 4.37 (2 H, d), 7.14 (1 H, s), 7.21 (2 H, d), 7.30 (4 H, t), 7.38 (2 H, d), 8.32 (1 H, s).
- 2: mp 174 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.64 (2 H, d), 6.99 (2 H, d), 7.25 (2 H, d), 7.44 (2 H, d), 7.61 (2 H, d), 8.07 (1 H, s), 8.32 (1 H, s), 8.68 (1 H, t), 10.97 (1 H, s).
- 3: mp 138-140 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.57 (2 H, d), 5.18 (2 H, s), 6.71 (1 H, s), 7.04 (1 H, brt), 7.26-7.49 (8 H, m), 7.67 (3 H, m), 8.37 (1 H, s).
- 4: mp 142-145 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.58 (2 H, d), 6.99 (1 H, brs), 7.04 (2 H, d), 7.26-7.35 (6 H, m), 8.13 (1 H, s).
- 6: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.14 (3 H, s), 4.59 (2 H, d), 6.95 (1 H, t), 7.08 (2 H, dd), 7.26-7.36 (8 H, m), 7.46 (1 H, s).
- 7: mp 178-179 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.13 (3 H, s), 4.58 (2 H, d), 7.01 (2 H, d), 7.23 (2 H, d), 7.26-7.38 (5 H, m), 7.46 (1 H, brs).
- 8: mp 183 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.17 (3 H, s), 4.59 (2 H, d), 7.14 (2 H, d), 7.26-7.40 (6 H, m), 7.52 (2 H, d), 7.61 (1 H, brs).
- 9: mp 192 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.17 (3 H, s), 4.60 (2 H, d), 7.16 (2 H, d), 7.29 (1 H, ddd), 7.35 (1 H, brt), 7.54 (2 H, d), 7.65 (1 H, s), 7.69 (1 H, ddd), 8.55 (1 H, dd), 8.61 (1 H, d).
- 10: mp 116-117 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.14 (3 H, s), 4.57 (2 H, d), 6.97 (1 H, ddd), 7.03 (2 H, d), 7.03 (1 H, dd), 7.10 (1 H, d), 7.24 (2 H, d), 7.31 (1 H, ddd), 7.32 (1 H, brt), 7.48 (1 H, brs).
- 11: mp 91-93 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.13 (3 H, s), 4.52 (2 H, d), 7.02-7.07 (1 H, m), 7.03 (2 H, d), 7.08-7.18 (2 H, m), 7.25

- (2 H, d), 7.33 (1 H, brt), 7.49 (1 H, brs).
- 12: n_D^{25} 1.5390; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 4.54 (2 H, d), 7.06–7.33 (6 H, m), 7.54 (2 H, d), 7.63 (1 H, s).
- 13: mp 159–160 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.13 (3 H, s), 4.54 (2 H, d), 7.01 (2 H, d), 7.03 (2 H, dd), 7.24 (2 H, d), 7.30 (2 H, dd), 7.44 (1 H, brs).
- 14: mp 140 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.18 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 7.03 (2 H, dd), 7.19 (1 H, dd), 7.31 (2 H, dd), 7.31 (1 H, brt), 7.33 (1 H, d), 7.36 (1 H, d), 7.85 (1 H, s).
- 15: mp 133 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.12 (3 H, s), 4.54 (2 H, d), 6.97 (2 H, d), 7.03 (2 H, dd), 7.29 (1 H, brt), 7.30 (2 H, dd), 7.38 (2 H, d), 7.48 (1 H, brs).
- 16: mp 106–108 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 4.54 (2 H, d), 7.04 (2 H, dd), 7.14 (2 H, d), 7.30 (2 H, d), 7.31 (1 H, t), 7.53 (2 H, d), 7.63 (1 H, brs).
- 17: mp 207 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 4.58 (2 H, d), 6.92 (1 H, dd), 7.15 (2 H, d), 7.36 (1 H, brt), 7.54 (2 H, d), 7.64 (1 H, brs), 7.81 (1 H, ddd), 8.20 (1 H, d).
- 18: mp 162–163 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.10 (3 H, s), 4.65 (2 H, d), 7.03 (2 H, d), 7.23 (1 H, dd), 7.25 (2 H, d), 7.37–7.43 (3 H, m), 7.49 (1 H, brs), 7.51 (1 H, t).
- 19: mp 132 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.14 (3 H, s), 4.62 (2 H, d), 7.16 (2 H, d), 7.23 (1 H, dd), 7.36 (1 H, d), 7.41 (1 H, d), 7.49 (1 H, brt), 7.55 (2 H, d), 7.61 (1 H, s).
- 20: mp 125–127 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.14 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 7.03 (2 H, d), 7.20–7.29 (3 H, m), 7.25 (2 H, d), 7.32 (1 H, brs), 7.32 (1 H, t), 7.48 (1 H, brs).
- 21: mp 130 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.13 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 6.98 (2 H, d), 7.19–7.28 (4 H, m), 7.32 (1 H, brt), 7.39 (2

- H, d), 7.47(1 H, brs).
- 22: n_D^{25} 1.5537; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.54 (2 H, d), 7.18 (3 H, t), 7.35 (1 H, brs), 7.41 (2 H, d), 7.55 (2 H, d), 7.66 (1 H, s).
- 23: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 4.53 (2 H, d), 7.17 (2 H, d), 7.20 (2 H, d), 7.27 (1 H, t), 7.39 (1 H, brt), 7.54 (2 H, d), 7.75 (1 H, brs).
- 24: mp 102-104 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 6.52-6.58 (1 H, m), 6.97-7.04 (1 H, m), 7.09-7.15 (1 H, m), 7.27 (2 H, d), 7.32 (2 H, d), 7.57 (1 H, brs).
- 25: mp 128-130 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.11 (3 H, s), 4.54 (2 H, d), 6.64 (1 H, dddd), 6.79 (1 H, ddd), 6.87 (1 H, ddd), 7.23 (1 H, ddd), 7.27 (2 H, d), 7.31 (1 H, t), 7.32 (2 H, d), 7.51 (1 H, brs).
- 26: mp 165 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.13 (3 H, s), 4.54 (2 H, d), 6.70 (2 H, ddd), 7.24 (1 H, brt), 7.27 (2 H, d), 7.32 (2 H, d), 7.41 (1 H, s).
- 27: mp 191 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.12 (3 H, s), 4.56 (2 H, d), 6.71 (2 H, ddd), 7.29 (1 H, brt), 7.31 (1 H, d), 7.43 (1 H, s), 7.67 (1 H, dd), 8.37 (1 H, d).
- 28: mp 151-152 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.14 (3 H, s), 4.54 (2 H, d), 6.39 (1 H, tt), 6.61 (2 H, dd), 7.27 (2 H, d), 7.28 (1 H, brt), 7.32 (2 H, d), 7.52 (1 H, brs).
- 29: mp 221-222 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.13 (3 H, s), 4.57 (2 H, d), 6.40 (1 H, tt), 6.62 (2 H, dd), 7.31 (1 H, d), 7.33 (1 H, brt), 7.55 (1 H, brs), 7.67 (1 H, dd), 8.38 (1 H, d).
- 30: mp 53°C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 6.83 (1 H, dd), 6.96 (1 H, dd), 7.27 (2 H, d), 7.28 (1 H, brt), 7.32 (2 H, d), 7.48 (1 H, t), 7.68 (1 H, s).

- 31: mp 194 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 4.57 (2 H, d), 6.84 (1 H, dd), 6.97 (1 H, dd), 7.31 (1 H, d), 7.34 (1 H, brt), 7.49 (1 H, dd), 7.67 (1 H, dd), 7.69 (1 H, brs), 8.38 (1 H, d).
- 32: mp 154 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.12 (3 H, s), 4.54 (2 H, d), 7.00 (2 H, dd), 7.03 (2 H, dd), 7.25 (2 H, d), 7.31 (2 H, d), 7.44 (1 H, brs).
- 33: mp 159–160 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.12 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 6.99 (2 H, d), 7.04 (2 H, dd), 7.29 (1 H, d), 7.36 (1 H, brt), 7.47 (1 H, s), 7.66 (1 H, dd), 8.36 (1 H, d).
- 34: mp 171 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.15 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 7.14 (1 H, dd), 7.22 (1 H, ddd), 7.24 (1 H, dd), 7.27 (2 H, d), 7.28 (1 H, brt), 7.32 (2 H, d), 7.48 (1 H, s).
- 35: mp 184–186 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.14 (3 H, s), 4.57 (2 H, d), 7.15 (1 H, dd), 7.23 (1 H, ddd), 7.25 (1 H, dd), 7.29 (1 H, brt), 7.30 (1 H, d), 7.50 (1 H, s), 7.67 (1 H, dd), 8.37 (1 H, d).
- 36: mp 133 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.18 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 6.89 (1 H, ddd), 7.23 (1 H, dd), 7.27 (2 H, d), 7.32 (2 H, d), 7.32 (2 H, dd), 7.44 (1 H, dd), 7.94 (1 H, brs).
- 37: mp 185 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.17 (3 H, s), 4.57 (2 H, d), 7.20 (1 H, dd), 7.31 (1 H, d), 7.32 (1 H, brt), 7.34 (1 H, d), 7.37 (1 H, d), 7.67 (1 H, dd), 7.88 (1 H, s), 8.37 (1 H, d).
- 38: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.14 (3 H, s), 4.54 (2 H, d), 7.19 (1 H, dd), 7.26 (2 H, d), 7.29 (1 H, brt), 7.31 (2 H, d), 7.38 (1 H, d), 7.39 (1 H, d), 7.67 (1 H, brs).
- 39: mp 193–194 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.15 (3 H, s), 4.57 (2 H, d), 7.20 (1 H, dd), 7.31 (1 H, d), 7.31 (1 H, brt), 7.38 (1 H, d), 7.41 (1 H, d), 7.57 (1 H, brs), 7.67 (1 H, dd), 8.38 (1 H,

d).

- 40: mp 88 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.19 (3 H, s), 4.50 (2 H, d), 7.23 (2 H, d), 7.30 (2 H, d), 7.38 (1 H, brt), 7.58 (2 H, s), 7.80 (1 H, s).
- 41: mp 100 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.19 (3 H, s), 4.52 (2 H, d), 7.29 (1 H, d), 7.43 (1 H, brt), 7.59 (2 H, s), 7.62 (1 H, dd), 7.80 (1 H, s), 8.33 (1 H, s).
- 42: mp 157-159 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.13 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 6.91-6.93 (2 H, m), 7.14 (1 H, dd), 7.20 (1 H, dd), 7.29 (1 H, d), 7.31 (2 H, d), 7.31 (1 H, d), 7.48 (1 H, brs).
- 43: (E:Z=5:1); mp 152-153 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) (E isomer) δ 2.13 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 6.90 (1 H, dd), 7.24 (1 H, d), 7.27 (2 H, d), 7.31 (2 H, d), 7.31 (1 H, d), 7.46 (1 H, brs).
- 44: mp 166-167 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.13 (3 H, s), 4.57 (2 H, d), 6.90 (1 H, dd), 7.24 (1 H, d), 7.31 (1 H, d), 7.33 (1 H, d), 7.35 (1 H, brt), 7.50 (1 H, s), 7.67 (1 H, dd), 8.38 (1 H, d).
- 45: mp 175 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 2.06 (3 H, s), 4.40 (2 H, d), 7.30 (2 H, d), 7.35 (2 H, d), 7.66 (2 H, s), 8.89 (1 H, brt), 9.85 (1 H, s).
- 46: mp 170 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.17 (3 H, s), 4.50 (2 H, d), 6.08 (1 H, brt), 7.18 (2 H, s), 7.25 (2 H, d), 7.34 (2 H, d), 12.93 (1 H, s).
- 47: mp 245 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 2.04 (3 H, s), 4.42 (2 H, d), 7.47 (1 H, d), 7.65 (2 H, s), 7.75 (1 H, dd), 8.35 (1 H, d), 8.91 (1 H, brt), 9.87 (1 H, s).
- 48: mp 186-189 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.13 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 6.93 (1 H, t), 6.98 (2 H, d), 7.27 (2 H, d), 7.31 (1 H, t), 7.32 (2 H, d), 7.48 (1 H, brs).

- 49: mp 153-156 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.12 (3 H, s), 4.53 (2 H, d), 7.02 (2 H, d), 7.23 (2 H, d), 7.25 (2 H, d), 7.28 (2 H, d), 7.31 (1 H, brd), 7.56 (1 H, brs).
- 50: mp 156-160 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.12 (3 H, s), 4.56 (2 H, d), 7.02 (2 H, d), 7.25 (2 H, d), 7.30 (1 H, d), 7.33 (1 H, brt), 7.49 (1 H, s), 7.66 (1 H, dd), 8.37 (1 H, d).
- 51: mp 153 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.13 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 6.97 (1 H, ddd), 7.07 (1 H, ddd), 7.14 (1 H, dd), 7.27 (2 H, d), 7.28-7.31 (2 H, m), 7.31 (2 H, d), 7.45 (1 H, brs).
- 52: mp 166 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.12 (3 H, s), 4.53 (2 H, d), 6.97 (2 H, d), 7.26 (2 H, d), 7.31 (2 H, d), 7.38 (2 H, d), 7.48 (1 H, brs).
- 53: mp 163 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.12 (3 H, s), 4.56 (2 H, d), 6.97 (2 H, d), 7.30 (1 H, d), 7.34 (1 H, brt), 7.39 (2 H, d), 7.48 (1 H, brs), 7.66 (1 H, dd), 8.37 (1 H, d).
- 54: mp 128 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.17 (3 H, s), 4.54 (2 H, d), 7.14 (2 H, d), 7.26 (2 H, d), 7.32 (2 H, d), 7.56 (2 H, d), 7.77 (1 H, brs).
- 55: mp 160 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.11 (3 H, s), 2.30 (3 H, s), 4.54 (2 H, d), 6.98 (2 H, d), 7.09 (2 H, d), 7.27 (2 H, d), 7.31 (2 H, d), 7.34 (1 H, brt), 7.42 (1 H, brs).
- 56: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.21 (3 H, t), 2.12 (3 H, s), 2.59 (2 H, q), 4.54 (2 H, d), 7.01 (2 H, d), 7.12 (2 H, d), 7.26-7.32 (5 H, m), 7.42 (1 H, s).
- 57: mp 132-139 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.30 (9 H, s), 2.11 (3 H, s), 4.53 (2 H, d), 7.02 (2 H, d), 7.26 (2 H, d), 7.31 (2 H, d), 7.44 (1 H, brs).
- 58: mp 125 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 7.01 (1 H, dd), 7.27 (2 H, d), 7.32 (2 H, d), 7.48 (1 H,

- dd), 7.53 (1 H, dd), 7.58 (1 H, d), 7.97 (1 H, brs).
- 59: mp 135-137 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.15 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 7.20 (1 H, d), 7.25 (1 H, d), 7.27 (2 H, d), 7.31 (2 H, d), 7.32 (1 H, brs), 7.40 (1 H, dd), 7.59 (1 H, brs).
- 60: mp 181-182 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.15 (3 H, s), 4.58 (2 H, d), 7.23 (1 H, dd), 7.31 (1 H, d), 7.32 (1 H, brs), 7.37 (1 H, brt), 7.41 (1 H, dd), 7.58 (1 H, s), 7.64 (1 H, dd), 8.38 (1 H, d).
- 61: mp 111 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.18 (3 H, s), 4.59 (2 H, d), 7.31 (1 H, d), 7.38 (1 H, brt), 7.44 (1 H, brs), 7.50 (2 H, brs), 7.68 (1 H, dd), 7.82 (1 H, brs), 8.39 (1 H, d).
- 64: mp 137 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.14 (3 H, s), 4.54 (2 H, d), 7.07 (2 H, d), 7.15 (2 H, d), 7.26 (2 H, d), 7.31 (2 H, d), 7.48 (1 H, brs).
- 65: mp 131-133 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.13 (3 H, s), 4.56 (2 H, d), 7.09 (2 H, d), 7.16 (2 H, d), 7.30 (1 H, d), 7.35 (1 H, brt), 7.66 (1 H, dd), 8.37 (1 H, d).
- 66: mp 148 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 4.54 (2 H, d), 7.11 (2 H, d), 7.27 (2 H, d), 7.32 (2 H, d), 7.56 (2 H, d), 7.60 (1 H, brs).
- 67: mp 130-131 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.19 (3 H, s), 4.51 (2 H, d), 6.06 (1 H, brt), 7.16 (2 H, d), 7.26 (2 H, d), 7.34 (2 H, d), 7.52 (2 H, d), 11.01 (1 H, brs).
- 68: (E:Z=3:1); mp 178 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) (E isomer) δ 2.15 (3 H, s), 4.56 (2 H, d), 7.12 (2 H, d), 7.30 (1 H, d), 7.35 (1 H, brt), 7.57 (2 H, d), 7.65 (1 H, s), 7.66 (1 H, dd), 8.36 (1 H, s); (Z isomer) δ 2.19 (3 H, s), 4.54 (2 H, d), 7.16 (2 H, d), 7.33 (1 H, d), 7.54 (2 H, d), 7.65 (1 H, s), 7.66 (1 H, dd), 12.95 (1 H, brs).

- 69: mp 182-183 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 4.5 (1 H, brs), 4.57 (2 H, d), 7.17 (2 H, d), 7.55 (2 H, d), 7.64 (1 H, s), 7.79 (1 H, d), 8.29 (1 H, d).
- 70: mp 179 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.13 (3 H, s), 4.53 (2 H, d), 6.89 (1 H, dd), 7.21 (2 H, d), 7.23 (1 H, d), 7.29 (1 H, brt), 7.32 (1 H, d), 7.45 (1 H, brs), 7.47 (2 H, d).
- 71: mp 167 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.13 (3 H, s), 4.52 (2 H, d), 7.01 (2 H, d), 7.21 (2 H, d), 7.24 (2 H, d), 7.29 (1 H, t), 7.46 (1 H, brs), 7.46 (1 H, brs).
- 72: mp 164-166 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.12 (3 H, s), 4.52 (2 H, d), 6.97 (2 H, d), 7.21 (2 H, d), 7.28 (1 H, brt), 7.38 (2 H, d), 7.46 (2 H, d), 7.48 (1 H, brs).
- 73: mp 127-129 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 4.53 (2 H, d), 7.14 (2 H, d), 7.22 (2 H, d), 7.30 (1 H, brt), 7.47 (2 H, d), 7.53 (2 H, d), 7.62 (1 H, brs).
- 74: mp 151 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 7.15 (2 H, d), 7.37 (1 H, brt), 7.46 (1 H, d), 7.54 (2 H, d), 7.56 (1 H, dd), 7.66 (1 H, brs), 8.36 (1 H, d).
- 75: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.18 (3 H, s), 4.59 (2 H, d), 7.17 (2 H, d), 7.38 (1 H, brs), 7.55 (2 H, d), 7.65 (1 H, s), 7.83 (1 H, s), 8.52 (1 H, d), 8.61 (1 H, d).
- 76: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.13 (3 H, s), 2.25 (3 H, s), 2.31 (3 H, s), 4.58 (2 H, d), 6.99 (2 H, d), 7.10-7.15 (4 H, m), 7.25 (2 H, d), 7.41 (1 H, s).
- 77: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.20 (3 H, t), 2.11 (3 H, s), 2.58 (2 H, q), 4.58 (2 H, d), 6.98 (2 H, d), 7.07-7.16 (6 H, m), 7.39 (1 H, s).
- 78: mp 173 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.13 (3 H, s), 2.35 (3 H, s), 4.53 (2 H, d), 7.00 (2 H, d), 7.17 (2 H, d), 7.23 (2 H, d),

7.23 (2 H, d), 7.42 (1 H, brs).

- 79: mp 197-198 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 2.55 (3 H, s), 4.56 (2 H, d), 7.14 (2 H, d), 7.28 (1 H, brs), 7.53 (2 H, d), 7.58 (1 H, dd), 7.62 (1 H, s), 8.48 (1 H, d).
- 80: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.23 (3 H, t), 2.11 (3 H, s), 2.28 (6 H, s), 2.64 (2 H, q), 4.56 (2 H, d), 6.60 (1 H, s), 6.71 (2 H, s), 7.18 (2 H, d), 7.26-7.36 (4 H, m).
- 81: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.23 (3 H, t), 2.13 (3 H, s), 2.65 (2 H, q), 4.52 (2 H, q), 7.00 (2 H, d), 7.18-7.27 (7 H, m), 7.43 (1 H, s).
- 82: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.30 (3 H, t), 2.16 (3 H, s), 2.82 (2 H, q), 4.56 (2 H, d), 7.13-7.16 (3 H, m), 7.28 (1 H, brs), 7.53 (2 H, d), 7.60 (2 H, m), 8.51 (1 H, d).
- 83: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.94 (3 H, t), 1.63 (2 H, m), 2.13 (3 H, s), 2.58 (2 H, t), 4.54 (2 H, d), 7.01 (2 H, d), 7.16 (2 H, d), 7.22-7.26 (5 H, m), 7.41 (1 H, s).
- 84: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.94 (3 H, t), 1.21 (3 H, t), 1.63 (2 H, m), 2.12 (3 H, s), 2.59 (2 H, q), 4.54 (2 H, d), 7.00 (2 H, d), 7.10 (2 H, d), 7.15 (2 H, d), 7.25 (2 H, d), 7.39 (1 H, brt), 7.39 (1 H, s).
- 85: mp 142-144 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.94 (3 H, t), 1.38 (2 H, tq), 1.70 (2 H, tt), 2.16 (3 H, s), 2.79 (2 H, t), 4.56 (2 H, d), 7.13 (1 H, d), 7.14 (2 H, d), 7.31 (1 H, brt), 7.53 (2 H, d), 7.60 (1 H, dd), 7.63 (1 H, brs), 8.50 (1 H, d).
- 86: mp 158 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.32 (9 H, s), 2.13 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 7.01 (2 H, d), 7.23 (2 H, d), 7.27 (2 H, d), 7.38 (2 H, d), 7.45 (1 H, brs).
- 87: mp 114-116 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.14 (3 H, s), 4.63 (2 H, d), 7.03 (2 H, d), 7.25 (2 H, d), 7.37 (1 H, brt), 7.45-7.56

(4 H, m), 7.58 (1 H, brs).

- 88: mp 82-83 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.14 (3 H, s), 4.69 (2 H, d), 7.05 (2 H, d), 7.26 (2 H, d), 7.45 (1 H, brt), 7.52 (1 H, s), 7.78 (2 H, s), 7.78 (1 H, s).
- 89: mp 61-63 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.14 (3 H, s), 4.64 (2 H, d), 6.90 (1 H, dd), 7.24 (1 H, d), 7.32 (1 H, d), 7.36 (1 H, brt), 7.44 (2 H, d), 7.49 (1 H, brs), 7.60 (2 H, d).
- 90: mp 147-149 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.14 (3 H, s), 4.63 (2 H, d), 7.03 (2 H, d), 7.25 (2 H, d), 7.38 (1 H, t), 7.44 (2 H, d), 7.49 (1 H, brs), 7.60 (2 H, d).
- 91: mp 116-118 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.17 (3 H, s), 4.64 (2 H, d), 7.15 (2 H, d), 7.38 (1 H, brt), 7.45 (2 H, d), 7.54 (2 H, d), 7.61 (2 H, d), 7.62 (1 H, brs).
- 92: mp 139-141 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.17 (3 H, s), 4.68 (2 H, d), 7.17 (2 H, d), 7.45 (1 H, brt), 7.55 (2 H, d), 7.67 (2 H, d), 7.88 (1 H, d), 8.72 (1 H, s).
- 94: mp 161-163 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 3.91 (3 H, s), 4.51 (2 H, d), 6.74 (1 H, d), 7.14 (2 H, d), 7.25 (1 H, brs), 7.53 (2 H, d), 7.60 (2 H, m), 8.14 (1 H, s).
- 95: mp 138-139 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.39 (3 H, t), 2.16 (3 H, s), 4.35 (2 H, q), 4.50 (2 H, d), 6.72 (1 H, d), 7.14 (2 H, d), 7.25 (1 H, brs), 7.53 (2 H, d), 7.59 (2 H, d), 8.12 (1 H, s).
- 96: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.17 (3 H, s), 4.59 (2 H, d), 7.15 (2 H, d), 7.19 (2 H, d), 7.35 (1 H, brt), 7.36 (2 H, d), 7.54 (2 H, d), 7.64 (1 H, brs).
- 97: mp 164-165 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.15 (3 H, s), 3.09 (6 H, s), 4.43 (2 H, d), 6.51 (1 H, d), 7.12 (3 H, m), 7.47 (1 H, dd), 7.52 (2 H, d), 7.60 (1 H, s), 8.14 (1 H, d).

- 98: mp 185-186 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.15 (3 H, s), 2.93 (3 H, d), 4.43 (2 H, d), 4.55 (1 H, brs), 6.39 (1 H, d), 7.13 (3 H, m), 7.46 (1 H, dd), 7.53 (2 H, d), 7.59 (1 H, s), 8.07 (1 H, s).
- 99: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.18 (3 H, s), 4.63 (2 H, d), 7.16 (2 H, d), 7.37 (1 H, brs), 7.39 (2 H, d), 7.54 (2 H, d), 7.63 (2 H, d), 7.65 (1 H, brs).
- 100: mp 158 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.55 (3 H, d), 2.08 (3 H, s), 5.15 (1 H, dt), 7.02 (2 H, d), 7.16 (1 H, brd), 7.27 (2 H, d), 7.29 (2 H, d), 7.31 (2 H, d), 7.44 (1 H, brs).
- 101: mp 145-146 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.08 (3 H, s), 2.86 (2 H, t), 3.60 (2 H, dt), 6.91 (2 H, d), 6.97 (1 H, t), 7.18 (2 H, d), 7.26 (2 H, d), 7.31 (2 H, d), 7.42 (1 H, brs).
- 102: mp 155-158 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.11 (3 H, s), 6.09 (1 H, brs), 6.82 (2 H, d), 7.01 (1 H, t), 7.15 (2 H, d), 7.18 (2 H, d), 7.34 (2 H, dd), 7.63 (1 H, brs), 8.58 (1 H, brs).
- 103: mp 171-172 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.06 (3 H, s), 2.24 (3 H, s), 6.38 (2 H, d), 6.95 (2 H, d), 7.21 (2 H, d), 7.29 (1 H, brs), 7.31 (2 H, d).
- 106: mp 227-229 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 6.09 (1 H, d), 7.18 (1 H, d), 7.20 (1 H, d), 7.22 (2 H, d), 7.59 (2 H, d), 7.78 (1 H, s), 8.07 (1 H, brs), 8.55 (1 H, d).
- 107: mp 163-165 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.15 (3 H, s), 7.08 (2 H, d), 7.21 (2 H, d), 7.29 (2 H, d), 7.57 (2 H, d), 7.68 (1 H, brs), 9.64 (1 H, brs).
- 108: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.13 (3 H, s), 7.16 (2 H, d), 7.20 (2 H, d), 7.52 (2 H, d), 7.52 (2 H, d), 8.10 (1 H, brs), 9.81 (1 H, brs).
- 111: (E:Z=3:2); n_D^{25} 1.5578; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) (E isomer) δ 2.23 (3 H, s), 3.14 (3 H, s), 3.26 (3 H, s), 4.68 (2 H, s),

- 7.00 (2 H, d), 7.35 (1 H, d), 7.53 (2 H, d), 7.69 (1 H, dd), 8.37 (1 H, d); (Z isomer) δ 2.21 (3 H, s), 2.98 (3 H, s), 3.19 (3 H, s), 4.76 (2 H, s), 6.85 (2 H, d), 7.33 (1 H, d), 7.42 (2 H, d), 7.75 (1 H, dd), 8.34 (1 H, s).
- 112: n_D^{25} 1.5532; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.24 (3 H, s), 3.20 (3 H, s), 3.78 (3 H, s), 4.94 (2 H, d), 6.98 (2 H, d), 7.31 (1 H, d), 7.51 (2 H, d), 7.75 (1 H, dd), 8.43 (1 H, d).
- 113: mp 107-111 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.21 (3 H, t), 1.98 (3 H, s), 3.71 (2 H, q), 4.56 (2 H, d), 6.96 (2 H, d), 7.33 (1 H, d), 7.53 (2 H, d), 7.67 (1 H, brs), 7.68 (1 H, d), 8.38 (1 H, s).
- 114: mp 88 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.94 (3 H, t), 1.70 (2 H, m), 1.95 (3 H, s), 3.60 (2 H, t), 4.56 (2 H, d), 6.92 (2 H, d), 7.32 (1 H, d), 7.52 (2 H, d), 7.66 (1 H, brs), 7.68 (1 H, dd), 8.38 (1 H, d).
- 115: mp 81-82 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.22 (6 H, d), 1.69 (3 H, s), 3.89 (1 H, m), 4.57 (2 H, d), 6.92 (2 H, d), 7.33 (1 H, d), 7.52 (2 H, d), 7.61 (1 H, brs), 7.68 (1 H, dd), 8.38 (1 H, d).
- 116: mp 110 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.93 (3 H, t), 1.45 (2 H, m), 1.61 (2 H, m), 1.95 (3 H, s), 3.64 (2 H, t), 4.56 (2 H, d), 6.92 (2 H, d), 7.33 (1 H, d), 7.52 (2 H, d), 7.66 (1 H, brs), 7.68 (1 H, dd), 8.38 (1 H, d).
- 117: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.18 (2 H, q), 0.50 (2 H, q), 1.08 (1 H, m), 1.90 (3 H, s), 3.52 (2 H, d), 4.56 (2 H, d), 6.96 (2 H, d), 7.33 (1 H, d), 7.52 (2 H, d), 7.66-7.68 (2 H, m), 8.38 (1 H, s).
- 118: mp 134-135 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.95 (6 H, d), 1.86 (3 H, s), 1.95 (1 H, m), 3.47 (2 H, d), 4.56 (2 H, d), 6.88 (2 H, d), 7.33 (1 H, d), 7.51 (2 H, d), 7.68 (2 H, d), 8.38 (1 H, s).

- 119: mp 117 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.95 (3 H, t), 1.19 (3 H, d), 1.6 (1 H, m), 1.7 (1 H, m), 3.59 (1 H, m), 4.56 (2 H, d), 6.89 (2 H, d), 7.33 (1 H, d), 7.52 (2 H, d), 7.58 (1 H, brt), 7.68 (1 H, dd), 8.38 (1 H, d).
- 120: mp 103 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.09 (3 H, s), 4.28 (2 H, d), 4.55 (2 H, d), 5.24 (2 H, t), 5.90 (1 H, m), 7.00 (2 H, d), 7.32 (1 H, d), 7.53 (2 H, d), 7.66 (1 H, brs), 7.67 (1 H, d), 8.37 (1 H, d).
- 121: mp 104 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.78 (3 H, s), 2.11 (3 H, s), 4.18 (2 H, s), 4.55 (2 H, d), 4.88 (1 H, s), 4.98 (1 H, s), 6.97 (2 H, d), 7.32 (1 H, d), 7.52 (2 H, d), 7.59 (1 H, brt), 7.67 (1 H, dd), 8.37 (1 H, d).
- 122: mp 137-140 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.85 (3 H, s), 4.34 (2 H, s), 4.56 (2 H, d), 7.10 (2 H, d), 7.34 (1 H, d), 7.65 (2 H, d), 7.69 (1 H, d), 8.40 (1 H, s).
- 123: mp 111 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.89 (3 H, s), 3.91 (1 H, t), 3.98 (1 H, t), 4.55 (3 H, m), 4.67 (1 H, t), 6.95 (2 H, d), 7.33 (1 H, d), 7.54 (2 H, d), 7.6 (1 H, brt), 7.67 (1 H, dd), 8.38 (1 H, d).
- 124: n_D^{25} 1.5022; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.85 (3 H, s), 4.19 (2 H, q), 4.57 (2 H, d), 6.94 (2 H, d), 7.34 (1 H, d), 7.57 (2 H, d), 7.6 (1 H, brt), 7.68 (1 H, dd), 8.39 (1 H, d).
- 125: mp 88-89 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.95 (3 H, s), 3.37 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 4.96 (2 H, s), 7.03 (2 H, d), 7.32 (1 H, d), 7.57 (2 H, d), 8.69 (2 H, m), 8.38 (1 H, d).
- 126: mp 61-62 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.20 (3 H, t), 1.98 (3 H, s), 3.55 (2 H, q), 4.53 (2 H, d), 5.01 (2 H, s), 7.04 (2 H, d), 7.28 (2 H, d), 7.33 (2 H, d), 7.54 (2 H, d), 7.60 (1 H, brs).
- 128: mp 77-80 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.16 (6 H, d), 1.97 (3 H,

s), 3.74 (1 H, m), 4.55 (2 H, d), 5.01 (2 H, s), 7.06 (2 H, d), 7.32 (1 H, d), 7.55 (2 H, d), 7.67 (2 H, m), 8.37 (1 H, d).

- 129: mp 86 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.87 (6 H, d), 1.83 (1 H, m), 1.98 (3 H, s), 3.25 (2 H, d), 4.55 (2 H, d), 5.00 (2 H, d), 7.05 (2 H, d), 7.32 (1 H, d), 7.55 (2 H, d), 7.67 (2 H, dd), 8.38 (1 H, d).
- 130: mp 63–64 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.94 (3 H, s), 3.35 (3 H, s), 3.53 (2 H, m), 3.66 (2 H, m), 4.55 (2 H, d), 5.09 (2 H, s), 7.06 (2 H, d), 7.32 (2 H, d), 7.55 (2 H, d), 7.68 (2 H, m), 8.38 (1 H, s).
- 131: mp 94–96 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.25 (3 H, t), 2.00 (3 H, s), 4.22 (2 H, q), 4.40 (2 H, s), 4.54 (2 H, d), 6.94 (2 H, d), 7.32 (1 H, d), 7.54 (2 H, d), 7.6 (1 H, brt), 7.67 (1 H, dd), 8.37 (1 H, d).
- 132: mp 115–116 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.00 (3 H, s), 4.52 (2 H, d), 4.90 (2 H, s), 6.97 (2 H, d), 7.22 (2 H, d), 7.32 (4 H, m), 7.51 (2 H, d), 7.57 (1 H, brt), 7.63 (1 H, dd), 8.35 (1 H, d).
- 133: mp 132–133 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.91 (3 H, s), 4.52 (2 H, d), 4.86 (2 H, s), 7.05 (1 H, d), 7.13 (1 H, s), 7.26–7.37 (5 H, m), 7.40 (1 H, brt), 7.63 (3 H, m), 8.35 (1 H, d).
- 134: mp 143–146 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.97 (3 H, s), 4.52 (2 H, d), 4.91 (2 H, s), 6.92 (2 H, d), 7.33 (3 H, m), 7.53 (3 H, m), 7.63 (3 H, m), 8.55 (1 H, s).
- 135: mp 129 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.00 (3 H, s), 2.34 (3 H, s), 4.53 (2 H, d), 4.85 (2 H, s), 6.97 (2 H, d), 7.11 (4 H, m), 7.31 (1 H, d), 7.50 (2 H, d), 7.57 (1 H, brs), 7.63 (1 H, dd), 8.35 (1 H, dd).
- 136: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.85 (3 H, brs), 2.26 (3 H, brs), 4.53

(2 H, d), 7.32 (1 H, d), 7.35 (2 H, d), 7.50 (1 H, brt), 7.65 (1 H, dd), 7.69 (2 H, d), 8.36 (1 H, d).

137: n_D^{25} 1.5372; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.89 (3 H, s), 2.05 (3 H, s), 4.55 (2 H, d), 4.77 (2 H, s), 7.05 (2 H, d), 7.32 (1 H, d), 7.57 (2 H, d), 7.60 (1 H, brs), 7.65 (1 H, dd), 8.05 (1 H, s), 8.38 (1 H, s).

138: n_D^{25} 1.5290; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.10 (3 H, t), 1.20 (3 H, t), 2.02 (3 H, s), 3.85 (2 H, q), 3.99 (2 H, s), 4.18 (2 H, s), 4.20 (2 H, q), 4.26 (2 H, d), 4.74 (2 H, s), 4.82 (2 H, s), 6.94 (4 H, m), 7.32 (2 H, m), 7.52 (2 H, d), 7.70 (1 H, dd), 7.85 (1 H, dd), 8.39 (1 H, d).

139: mp 132–134 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.16 (3 H, t), 2.67 (2 H, q), 4.58 (2 H, d), 7.00 (2 H, d), 7.23 (2 H, d), 7.35 (5 H, m), 7.58 (1 H, s).

140: mp 137 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.15 (3 H, t), 2.66 (2 H, q), 4.51 (2 H, d), 7.00 (2 H, d), 7.23 (4 H, m), 7.47 (2 H, d), 7.60 (1 H, s).

141: mp 156–157 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.15 (3 H, t), 2.35 (3 H, s), 2.66 (2 H, q), 4.53 (2 H, d), 6.99 (2 H, d), 7.16 (2 H, d), 7.22 (4 H, m), 7.59 (1 H, s).

142: n_D^{25} 1.5845; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.25 (3 H, t), 2.48 (2 H, q), 4.60 (2 H, d), 6.15 (1 H, brs), 7.09 (2 H, d), 7.21 (2 H, d), 7.43 (2 H, d), 7.62 (2 H, d), 12.84 (1 H, s).

143: n_D^{25} 1.5771; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.16 (3 H, t), 2.65 (2 H, q), 4.63 (2 H, d), 7.02 (2 H, d), 7.25 (2 H, d), 7.35 (1 H, brt), 7.45 (2 H, d), 7.61 (3 H, t).

144: mp 123 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.17 (3 H, t), 2.68 (2 H, q), 4.55 (2 H, d), 7.04 (2 H, t), 7.12 (2 H, d), 7.25 (1 H, brs), 7.31 (2 H, t), 7.53 (2 H, d), 7.75 (1 H, s).

- 145: mp 134-135 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.17 (3 H, t), 2.69 (2 H, q), 4.55 (2 H, d), 7.13 (2 H, d), 7.27 (3 H, m), 7.33 (2 H, d), 7.76 (1 H, s).
- 146: mp 149-150 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.16 (3 H, t), 2.68 (2 H, q), 4.57 (2 H, d), 7.14 (2 H, d), 7.31 (1 H, d), 7.31 (1 H, brt), 7.54 (2 H, d), 7.67 (1 H, dd), 7.79 (1 H, s), 8.38 (1 H, d).
- 147: n_D^{25} 1.5127; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.15 (3 H, t), 2.70 (2 H, q), 4.64 (2 H, d), 7.15 (2 H, d), 7.34 (1 H, brs), 7.45 (2 H, d), 7.54 (2 H, d), 7.61 (2 H, d), 7.80 (1 H, s).
- 148: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.11 (3 H, t), 2.60 (2 H, q), 2.84 (2 H, t), 3.60 (2 H, q), 6.90 (2 H, d), 6.92 (1 H, brs), 7.13 (2 H, d), 7.27 (2 H, d), 7.47 (3 H, m), 7.54 (1 H, s).
- 149: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.00 (3 H, t), 1.70 (2 H, m), 2.39 (2 H, t), 4.54 (2 H, d), 6.06 (1 H, brs), 7.07 (2 H, d), 7.24 (2 H, d), 7.30-7.40 (5 H, m).
- 150: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.04 (3 H, t), 1.59 (2 H, m), 2.63 (2 H, t), 4.57 (2 H, d), 7.00 (2 H, d), 7.24-7.36 (7 H, m), 7.61 (1 H, s).
- 151: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.00 (3 H, t), 1.70 (2 H, m), 2.40 (2 H, q), 4.50 (2 H, d), 6.06 (1 H, brs), 7.08 (2 H, d), 7.22 (4 H, m), 7.33 (2 H, d).
- 152: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.03 (3 H, t), 1.65 (2 H, m), 2.62 (2 H, t), 4.53 (2 H, d), 7.00 (2 H, d), 7.20-7.33 (7 H, m), 7.60 (1 H, s).
- 153: mp 129-130 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.04 (3 H, t), 1.60 (2 H, m), 2.64 (2 H, t), 4.56 (2 H, d), 7.14 (2 H, d), 7.33 (2 H, m), 7.54 (2 H, d), 7.66 (1 H, dd), 7.81 (1 H, s), 8.38 (1 H, d).

- 154: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.99 (3 H, t), 1.68 (2 H, m), 2.38 (2 H, t), 4.49 (2 H, d), 6.0 (1 H, brs), 7.07 (2 H, d), 7.19-7.22 (6 H, m).
- 155: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.03 (3 H, t), 1.57 (2 H, m), 2.61 (2 H, t), 4.52 (2 H, d), 6.99 (2 H, d), 7.13 (2 H, d), 7.24 (4 H, m), 7.59 (1 H, s).
- 156: mp 131-132 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.24 (6 H, d), 2.67 (1 H, m), 4.55 (2 H, d), 6.14 (1 H, brs), 7.08 (2 H, d), 7.21 (2 H, d), 7.33 (5 H, m).
- 157: mp 123-124 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.24 (6 H, d), 1.54 (3 H, s), 2.67 (1 H, m), 4.51 (2 H, d), 6.15 (1 H, brs), 7.07 (2 H, d), 7.24 (4 H, m), 7.34 (2 H, d).
- 158: mp 114-115 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.24 (6 H, d), 2.67 (1 H, m), 4.50 (2 H, d), 6.3 (1 H, brs), 7.08 (2 H, d), 7.20 (4 H, m), 7.49 (2 H, d).
- 159: mp 135 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.25 (6 H, d), 2.69 (1 H, m), 4.60 (2 H, d), 6.23 (1 H, brs), 7.08 (2 H, d), 7.21 (2 H, d), 7.43 (2 H, d), 7.63 (2 H, d), 12.69 (1 H, s).
- 160: n_{D}^{25} 1.5403; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.38 (6 H, d), 3.25 (1 H, m), 4.60 (2 H, d), 6.98 (2 H, d), 7.23 (2 H, d), 7.43 (2 H, d), 7.60 (2 H, d), 7.83 (1 H, s).
- 161: mp 141 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.25 (6 H, d), 2.69 (1 H, m), 4.52 (2 H, d), 6.20 (1 H, brs), 7.19 (2 H, d), 7.25 (2 H, d), 7.35 (2 H, d), 7.50 (2 H, d), 12.80 (1 H, s).
- 162: mp 141 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.25 (6 H, d), 2.69 (1 H, m), 4.55 (2 H, d), 6.28 (1 H, brs), 7.19 (2 H, d), 7.34 (1 H, d), 7.50 (2 H, d), 7.66 (1 H, dd), 8.37 (1 H, d), 12.76 (1 H, s).
- 163: mp 90 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.93 (3 H, t), 1.21 (3 H,

d), 1.53 (1 H, m), 1.79 (1 H, m), 2.42 (1 H, m), 4.54 (2 H, m), 6.13 (1 H, brs), 7.07 (2 H, d), 7.21 (2 H, d), 7.30–7.40 (5 H, m), 12.74 (1 H, s).

164: n_D^{25} 1.5729; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.94 (3 H, t), 1.36 (3 H, d), 1.76 (1 H, m), 1.94 (1 H, m), 3.03 (1 H, m), 4.55 (2 H, d), 6.97 (2 H, d), 7.22–7.38 (8 H, m), 7.81 (1 H, s).

165: mp 117 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.94 (3 H, t), 1.21 (3 H, d), 1.53 (1 H, m), 1.79 (1 H, m), 2.42 (1 H, m), 4.51 (2 H, d), 6.14 (1 H, s), 7.06 (2 H, d), 7.20–7.26 (4 H, m), 7.34 (2 H, d), 12.72 (1 H, s).

166: n_D^{25} 1.5759; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.91 (3 H, t), 1.12 (3 H, d), 1.45 (1 H, m), 1.77 (1 H, m), 3.52 (1 H, q), 4.43 (2 H, d), 7.2–7.4 (8 H, m).

167: mp 97–99 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.95 (3 H, t), 1.23 (3 H, d), 1.53 (1 H, m), 1.81 (1 H, m), 2.43 (1 H, m), 4.61 (2 H, d), 6.2 (1 H, brs), 7.07 (2 H, d), 7.21 (2 H, d), 7.43 (2 H, d), 7.63 (2 H, d).

168: n_D^{25} 1.5525; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.94 (3 H, t), 1.35 (3 H, d), 1.75 (1 H, m), 1.94 (1 H, m), 3.04 (1 H, m), 4.60 (2 H, d), 6.98 (2 H, d), 7.25 (2 H, d), 7.28 (1 H, brs), 7.44 (2 H, d), 7.60 (2 H, d), 7.84 (1 H, s).

169: mp 120 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.15 (2 H, d), 7.37 (2 H, d), 7.52 (2 H, d), 7.60 (2 H, d), 7.69 (1 H, s), 7.80 (1 H, s).

171: mp 121–126 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.11 (3 H, s), 3.83 (2 H, s), 4.57 (2 H, d), 7.18 (2 H, d), 7.32 (1 H, d), 7.34 (1 H, brs), 7.56 (2 H, d), 7.66 (1 H, dd), 8.38 (1 H, d), 9.00 (1 H, s).

172: mp 171–173 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.53 (2 H, d), 6.55 (1 H, brs), 7.23–7.39 (9 H, m).

- 173: mp 171-172 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.62 (2 H, d), 6.8 (1 H, brs), 7.15 (2 H, d), 7.34-7.38 (7 H, m), 9.03 (1 H, s).
- 174: mp 157-158 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.54 (2 H, d), 6.57 (1 H, brt), 7.32-7.40 (7 H, m), 7.63 (2 H, d).
- 175: mp 158 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.63 (2 H, d), 6.85 (1 H, brs), 7.29-7.39 (7 H, m), 7.64 (2 H, d), 9.13 (1 H, s).
- 176: mp 189-190 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.49 (2 H, d), 6.57 (1 H, brs), 7.25 (4 H, m), 7.34 (4 H, m).
- 177: mp 190 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.57 (2 H, d), 6.82 (1 H, brt), 7.17 (2 H, d), 7.27 (2 H, d), 7.35 (4 H, m), 9.15 (1 H, s).
- 178: mp 191-192 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.49 (2 H, d), 6.6 (1 H, brs), 7.19 (2 H, d), 7.25 (2 H, d), 7.35 (2 H, d), 7.49 (2 H, d).
- 179: mp 233-234 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.44 (2 H, d), 7.49 (1 H, d), 7.80 (4 H, m), 8.14 (1 H, s), 8.37 (1 H, s), 9.0 (1 H, brs).
- 180: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.34 (3 H, s), 4.49 (2 H, d), 6.60 (1 H, brs), 7.19 (4 H, m), 7.25 (2 H, d), 7.35 (2 H, d).
- 181: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.34 (3 H, s), 4.58 (2 H, d), 6.80 (1 H, brs), 7.11 (2 H, d), 7.18 (2 H, d), 7.28 (2 H, d), 7.33 (2 H, d), 9.10 (1 H, brs).
- 182: mp 155-156 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.59 (2 H, d), 6.85 (1 H, brs), 7.27-7.36 (6 H, m), 7.65 (2 H, d), 9.2 (1 H, s).
- 183: mp 228-233 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.50 (2 H, d), 6.13 (1 H, d), 6.90 (2 H, d), 7.24 (2 H, d), 7.34 (2 H, d), 7.50 (2 H, d), 7.6 (1 H, brs), 9.03 (1 H, brs).
- 186: mp 239-241 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 4.47 (2 H, d), 7.50 (1 H, d), 6.83 (3 H, m), 8.24 (2 H, d), 8.39 (1 H, d), 9.15 (1

H, brt).

- 187: mp 187-188 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.58 (2 H, d), 6.69 (1 H, brs), 7.25 (2 H, d), 7.34 (2 H, d), 7.44 (2 H, d), 7.64 (2 H, d).
- 188: mp: 188-189 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.67 (2 H, d), 6.90 (1 H, t), 7.18 (2 H, d), 7.36 (2 H, d), 7.46 (2 H, d), 7.62 (2 H, d), 9.13 (1 H, s).
- 189: mp 161-162 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.60 (2 H, d), 6.70 (1 H, brs), 7.39 (2 H, d), 7.45 (2 H, d), 7.64 (4 H, m).
- 190: mp 172-176 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.68 (2 H, d), 6.92 (1 H, brt), 7.32 (2 H, d), 7.47 (2 H, d), 7.64 (4 H, t), 9.18 (1 H, s).
- 192: mp 140-141 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.64 (6 H, s), 4.53 (2 H, d), 7.08 (2 H, d), 7.34 (1 H, d), 7.37 (1 H, brs), 7.47 (2 H, d), 7.65 (1 H, dd), 8.37 (1 H, d), 11.15 (1 H, s).
- 193: mp 153-154 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 4.54 (2 H, d), 6.88 (1 H, ddd), 7.20 (1 H, brd), 7.27 (2 H, d), 7.31 (1 H, t), 7.32 (2 H, d), 7.63 (1 H, ddd), 8.11 (1 H, brs), 8.19 (1 H, ddd).
- 194: mp 218 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 4.53 (2 H, d), 7.24 (2 H, d), 7.26 (1 H, d), 7.26 (1 H, brt), 7.32 (2 H, d), 7.42 (1 H, dd), 7.48 (1 H, brs), 8.19 (1 H, d).
- 195: mp 224-225 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 4.56 (2 H, d), 7.25 (1 H, d), 7.31 (1 H, d), 7.44 (1 H, dd), 7.48 (1 H, brs), 7.66 (1 H, dd), 8.20 (1 H, d), 8.37 (1 H, d).
- 196: mp 169 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.20 (3 H, s), 5.55 (2 H, d), 7.26 (1 H, d), 7.26 (1 H, t), 7.27 (2 H, d), 7.33 (2 H, d), 7.82 (1 H, dd), 8.35 (1 H, brs), 8.44 (1 H, d).
- 197: mp 153-155 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.19 (3 H, s), 4.56 (2

H, d), 7.30 (1 H, d), 7.30 (1 H, d), 7.50 (1 H, brt), 7.66 (1 H, dd), 7.80 (1 H, dd), 8.34 (1 H, d), 8.43 (1 H, s), 8.51 (1 H, brs).

- 198: mp 125 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.22 (3 H, s), 4.54 (2 H, d), 7.19 (1 H, d), 7.27 (2 H, d), 7.30 (2 H, d), 7.82 (1 H, t), 8.50 (1 H, brs), 8.73 (1 H, d).
- 199: mp 151-152 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.33 (3 H, s), 3.55 (3 H, s), 4.56 (2 H, d), 7.01 (1 H, d), 7.32 (1 H, d), 7.56 (1 H, brt), 7.68 (1 H, dd), 7.74 (1 H, dd), 8.37 (1 H, d), 8.52 (1 H, s).
- 200: mp 113-114 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.34 (3 H, s), 3.54 (3 H, s), 4.54 (2 H, d), 7.00 (1 H, d), 7.27 (2 H, d), 7.32 (2 H, d), 7.47 (1 H, brt), 7.72 (1 H, dd), 8.51 (1 H, brs).
- 201: mp 137-138 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.19 (3 H, s), 4.76 (2 H, d), 7.15 (2 H, d), 7.4 (1 H, brs), 7.50 (5 H, m), 7.61 (1 H, s), 7.79 (1 H, s), 7.85 (3 H, m).
- 202: mp 162-163 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.14 (3 H, s), 4.57 (2 H, d), 6.28 (1 H, dd), 6.35 (1 H, dd), 7.15 (2 H, d), 7.28 (1 H, brt), 7.39 (1 H, dd), 7.54 (2 H, d), 7.64 (1 H, brs).
- 203: mp 138-140 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.14 (3 H, s), 2.29 (3 H, s), 4.51 (2 H, d), 5.91 (1 H, dq), 6.15 (1 H, d), 7.16 (2 H, d), 7.23 (1 H, brt), 7.54 (2 H, d), 7.60 (1 H, brs).
- 204: mp 158 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.54-1.64 (1 H, m), 1.90-2.08 (3 H, m), 2.13 (3 H, s), 3.35 (1 H, ddd), 3.64 (1 H, ddd), 3.80 (1 H, ddd), 3.92 (1 H, ddd), 4.06 (1 H, dddd), 7.18 (2 H, d), 7.31 (1 H, brt), 7.55 (2 H, d), 7.60 (1 H, brs).
- 205: mp 136-137 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.67 (1 H, dddd), 2.05-2.14 (1 H, m), 2.13 (3 H, s), 2.58 (1 H, ddddd), 3.41 (2 H, dd), 3.63 (1 H, dd), 3.77 (1 H, ddd), 3.84 (1 H, dd), 3.96 (1

H, ddd), 7.17 (2 H, d), 7.19 (1 H, brt), 7.55 (2 H, d), 7.70 (1 H, brs).

206: mp 186 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.15 (3 H, s), 4.69 (2 H, d), 6.33 (1 H, s), 7.18 (2 H, d), 7.42 (1 H, brt), 7.56 (2 H, d), 7.68 (1 H, brs).

207: mp 109-112 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 4.75 (2 H, d), 6.98 (1 H, dd), 7.04 (1 H, dd), 7.15 (2 H, d), 7.24 (1 H, dd), 7.32 (1 H, brt), 7.53 (2 H, d), 7.62 (1 H, brs).

208: mp 132 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.15 (3 H, s), 4.63 (2 H, dd), 6.77 (1 H, d), 6.80 (1 H, dt), 7.15 (2 H, d), 7.32 (1 H, brt), 7.55 (2 H, d), 7.63 (1 H, s).

209: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.15 (3 H, s), 4.44 (2 H, d), 6.82 (1 H, s), 7.17 (2 H, d), 7.30 (1 H, brt), 7.55 (2 H, d), 7.69 (1 H, brs).

210: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.15 (3 H, s), 4.70 (2 H, d), 6.94 (1 H, s), 7.13 (1 H, s), 7.16 (2 H, d), 7.34 (1 H, brs), 7.55 (2 H, d), 7.66 (1 H, s).

211: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.15 (3 H, s), 4.65 (2 H, d), 6.78 (1 H, d), 6.91 (1 H, d), 7.16 (2 H, d), 7.32 (1 H, brs), 7.55 (2 H, d), 7.65 (1 H, s).

212: mp 210 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.15 (3 H, s), 4.66 (2 H, dd), 7.16 (2 H, d), 7.38 (1 H, brt), 7.46 (1 H, t), 7.55 (2 H, d), 7.65 (1 H, s).

213: mp 160 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.14 (3 H, s), 2.72 (3 H, s), 4.63 (2 H, d), 7.03 (1 H, s), 7.19 (2 H, d), 7.54 (2 H, d), 7.58 (1 H, brt), 7.64 (1 H, s).

214: mp 190 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (3 H, s), 4.70 (2 H, d), 7.24 (2 H, d), 7.24 (1 H, brs), 7.32 (1 H, d), 7.56 (2 H, d), 7.63 (1 H, s), 7.68 (1 H, t), 8.04 (1 H, brs), 8.61 (1 H,

d).

- 215: mp 184-185 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.18 (3 H, s), 4.61 (2 H, d), 7.17 (2 H, d), 7.25 (1 H, d), 7.42 (1 H, brs), 7.55 (2 H, d), 7.73 (1 H, s), 8.57 (2 H, m).
- 216: mp 163-164 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.18 (3 H, s), 4.64 (2 H, d), 6.85 (1 H, s), 7.15 (1 H, d), 7.18 (2 H, d), 7.45 (1 H, brs), 7.56 (2 H, d), 7.68 (1 H, s), 8.18 (1 H, d).
- 217: mp 163-164 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.18 (3 H, s), 4.59 (2 H, d), 7.17 (3 H, m), 7.27 (1 H, d), 7.4 (1 H, brt), 7.56 (2 H, d), 7.68 (1 H, s), 8.35 (1 H, d).
- 218: mp 163-166 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.15 (3 H, s), 4.65 (2 H, d), 7.27 (2 H, d), 7.56 (2 H, d), 7.65 (2 H, t), 8.08 (1 H, brs).
- 219: mp 186 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.18 (3 H, s), 4.57 (2 H, d), 7.19 (2 H, d), 7.22 (2 H, s), 7.33 (1 H, brt), 7.56 (2 H, d), 7.69 (1 H, s).
- 220: mp 193 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.18 (3 H, s), 2.52 (3 H, s), 4.54 (2 H, d), 7.02 (1 H, s), 7.09 (1 H, s), 7.18 (2 H, d), 7.39 (1 H, brt), 7.56 (2 H, d), 7.67 (1 H, s).
- 221: mp 195-196 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.18 (3 H, s), 3.48 (3 H, s), 6.79 (1 H, d), 7.23 (2 H, d), 7.58 (2 H, d), 7.66 (1 H, dd), 7.78 (1 H, brs), 8.47 (1 H, d), 8.83 (1 H, s).
- 222: mp 225 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.17 (3 H, d), 4.85 (2 H, d), 7.25 (2 H, d), 7.59 (2 H, d), 7.67 (1 H, brs), 7.96 (1 H, d), 8.35 (1 H, brt), 8.81 (1 H, d).
- 223: mp 196-201 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.17 (3 H, t), 2.68 (2 H, q), 4.75 (2 H, d), 7.20 (2 H, d), 7.56 (2 H, d), 7.80 (1 H, s), 7.85 (1 H, brs), 8.52 (1 H, d), 8.57 (1 H, d), 8.66 (1 H, s).

- 224: mp 220-221 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.15 (3 H, s), 2.57 (3 H, s), 4.70 (2 H, d), 7.20 (2 H, d), 7.56 (2 H, d), 7.65 (1 H, s), 7.83 (1 H, brs), 8.44 (1 H, s), 8.53 (1 H, s).
- 225: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.15 (3 H, s), 4.57 (2 H, d), 7.16 (2 H, d), 7.42 (1 H, brs), 7.56 (2 H, d), 7.66 (1 H, s), 8.65 (2 H, s).
- 226: mp 185-186 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.15 (3 H, s), 4.86 (2 H, d), 7.15 (2 H, d), 7.50 (1 H, d), 7.56 (3 H, m), 7.68 (1 H, s), 7.87 (1 H, brs).

【 0 1 6 7 】

以下、本発明の有害生物防除剤の製剤例および試験例を示す。なお、各試験に供した化合物No.は、表-1～3の化合物No.に対応する。

製剤例-1：水和剤

本発明化合物を20重量部、カープレックス#80（ホワイトカーボン、塩野義製薬株式会社、商品名）20重量部、STカオリンクレー（カオリナイト、土屋カオリン社、商品名）52重量部、ソルポール9047K（アニオン性界面活性剤、東邦化学株式会社、商品名）5重量部、ルノックスP65L（アニオン性界面活性剤、東邦化学株式会社、商品名）3重量部を配合し、均一に混合粉碎して、有効成分20重量%の水和剤を得た。

【 0 1 6 8 】

製剤例-2：粉剤

本発明化合物を2重量部、クレー（日本タルク社製）93重量部、カープレックス#80（ホワイトカーボン、塩野義製薬株式会社、商品名）5重量部を均一に混合粉碎して、有効成分2重量%の粉剤を得た。

製剤例-3：乳剤

本発明化合物を20重量部に、キシレン35重量部およびジメチルホルムアミド30重量部からなる混合溶媒に添加溶解し、これにソルポール3005X（非イオン系界面活性剤と陰イオン界面活性剤との混合物、東邦化学株式会社、商品名）15重量部を加えて、有効成分20重量%の乳剤を得た。

【 0 1 6 9 】

製剤例－４：フロアブル剤

本発明化合物を 3 0 重量部とソルポール 9 0 4 7 K（同上） 5 重量部、ソルボン T－2 0（非イオン系界面活性剤、東邦化学株式会社、商品名） 3 重量部、エチレングリコール 8 重量部および水 4 4 重量部をダイノミル（シンマルエンタープライゼス社製）で湿式粉碎し、このスラリー状混合物に 1 重量％キサントガム（天然高分子）水溶液 1 0 重量部を加え、よく混合粉碎して、有効成分 2 0 重量％のフロアブル剤を得た。

【 0 1 7 0 】

試験例－１：コナガの幼虫に対する殺虫効果

製剤例－１の処方に従って製造した本発明の殺虫剤（水和剤）の水希釈液中に、キャベツ切葉（直径 6 cm）を 1 分間浸漬した。浸漬後風乾しプラスチックカップ（内径 7 cm）にいれ、このカップ内にコナガの 3 令幼虫を 5 頭放虫した（1 濃度、2 反復）。25℃の恒温室内に保持し、放虫 4 日後に幼虫の生死及び苦悶を調査し、苦悶虫を 1 / 2 頭死として殺虫率（％）を求めた。下記化合物 No. で示される化合物をこの試験に供したところ、5 0 0 p p m の化合物濃度で 1 0 0 % の殺虫率を示した。尚、当該化合物 No. は表－１～表－３で示したものと同一である。

化合物 No. 1, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 38, 42, 43, 44, 45, 47, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 78, 79, 81, 82, 85, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 102, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 134, 136, 137, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 149, 150, 151, 152, 153, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 170, 171, 172, 173, 175, 177, 181, 182, 184, 185, 191, 192, 194, 195, 196, 197, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 214, 215, 216, 217, 218, 219,

220, 221, 225, 226.

試験例-2: ハスモンヨトウの幼虫に対する殺虫効果

製剤例-1の処方に従って製造した本発明の殺虫剤(水和剤)の水希釈液中に、キャベツ切葉(直径6cm)を1分間浸漬した。浸漬後風乾しプラスチックカップ(内径7cm)にいれ、このカップ内にハスモンヨトウの3令幼虫を5頭放虫した(1濃度、2反復)。25℃の恒温室内に保持し、放虫5日後に幼虫の生死及び苦悶を調査し、苦悶虫を1/2頭死として殺虫率(%)を求めた。下記化合物No.で示される化合物をこの試験に供したところ、500ppmの化合物濃度で100%の殺虫率を示した。尚、当該化合物No.は表-1~表-3で示したものと同一である。

化合物No. 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 38, 39, 42, 43, 44, 45, 47, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 78, 79, 81, 82, 85, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 104, 105, 106, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 139, 140, 141, 143, 144, 145, 146, 147, 152, 153, 155, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 165, 166, 167, 168, 171, 174, 175, 176, 177, 180, 182, 184, 185, 188, 189, 190, 191, 192, 194, 195, 196, 197, 199, 200, 201, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 215, 216, 217, 219, 220, 221, 225, 226.

試験例-3: チャノコカクモンハマキの幼虫に対する殺虫効果

製剤例-1の処方に従って製造した本発明の殺虫剤(水和剤)の水希釈液中に、約径5cm×1/8円×厚さ0.5cmに切った人工飼料(日本農産工業社製 インセクタFL)を10秒間浸漬した。浸漬後プラスチックカップ(内径4cm)にいれ、このカップ内にチャノコカクモンハマキの3令幼虫を5頭放虫した(1濃度、2反復)。25℃の恒温室内に保持し、放虫5日後に幼虫の生死及び苦悶を調査し、苦悶虫を1/2頭死として殺虫率(%)を求めた。下記化合物No.で示される化合物をこの試験に供したところ、500ppmの化合物濃度で

100%の殺虫率を示した。尚、当該化合物No. は表-1～表-3で示したものと同一である。

化合物No. 8, 11, 12, 13, 16, 17, 20, 21, 22, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 34, 35, 37, 38, 39, 43, 44, 45, 47, 49, 52, 53, 54, 59, 60, 63, 64, 65, 68, 69, 71, 72, 73, 74, 75, 78, 79, 82, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 97, 99, 100, 104, 106, 107, 109, 110, 111, 113, 115, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 131, 134, 136, 137, 139, 144, 145, 146, 147, 152, 153, 155, 157, 159, 160, 162, 163, 166, 168, 171, 174, 175, 176, 177, 178, 182, 184, 185, 189, 190, 191, 192, 194, 195, 196, 197, 201, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 215, 216, 217, 219, 220, 225, 226.

【0171】

【発明の効果】

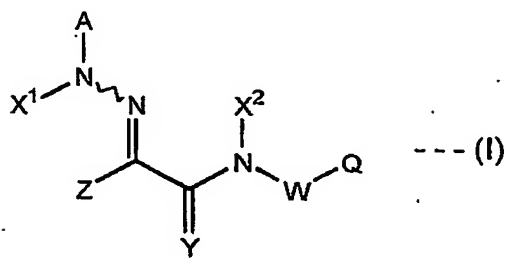
本発明のヒドラジン誘導体を有効成分とする殺虫剤は、農園芸用、衣食住関連または家畜・ペット用等の分野における、節足動物（昆虫類）、線虫類、蠕虫類もしくは原生動物等の有害生物、特に農園芸における有害な昆虫に対して極めて優れた防除効果を有し、その防除剤として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 広い殺虫スペクトラム及び優れた殺虫活性を有し、かつ安全性の高い殺虫剤を提供する。

【解決手段】 下記一般式〔I〕で表されるヒドラゾン誘導体を有効成分とする殺虫剤。



【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日 . 1994年10月20日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名 三菱化学株式会社